ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG
VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MISCHTSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Messina, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien
SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

---

112. BAND, 1./2. HEFT

MIT 34 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1924

Ausgegeben am 6. September 1924
Printed in Germany

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke unentgeltlich, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, handlichen Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 4 Goldmark pro Druckbogen.

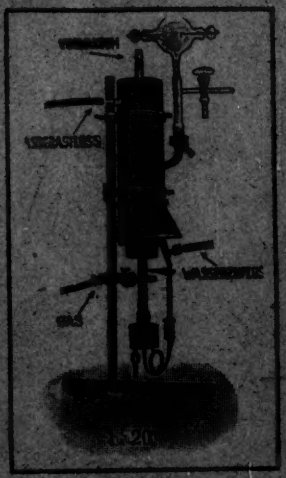
Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig**, Markgrafenstr. 4—6 zu senden.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Pfeiffer's

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe



Ganz aus **Stahl** – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1000000 mm Hg.
Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Liste No. 58 verlangen.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14

Inhalt von Band 112.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 6. September 1924.

Seite

Erling Schreiner, Experimenteller Beitrag zur Bestimmung der molekularen Wärmeleitfähigkeit und der Molekularwärme zweiatomiger Gase bei tiefen Temperaturen. (Mit 7 Figuren im Text) 1

L. Michaelis und *M. Mizutani*, Der Einfluss der Neutralsalze auf das Potential einer *HCl*-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode. (Mit 9 Figuren im Text) 68

M. Wrewsky und *A. Kaigorodoff*, I. Wärmekapazität wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 11 Figuren im Text) 83

M. Wrewsky und *N. Sawaritzky*, II. Die Bildungswärmen wässeriger Lösungen von *HCl* und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen 90

M. Wrewsky, *N. Sawaritzky* und *L. Scharloff*, III. Die Bestimmung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung des Dampfes wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen. . . 97

M. Wrewsky, IV. Über das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf wässeriger Lösungen von *HCl* und *HBr*. 109

M. Wrewsky, V. Über das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit wässeriger Lösungen des Ammoniaks 117

Wol. Sementschenko, Zur Theorie der binären Elektrolyte. (Mit 1 Figur im Text) 128

Ernst Cohen, *W. D. Helderman* und *A. L. Th. Moesveld*, Die wahre spezifische Wärme von Salzlösungen (Cadmiumjodid, Ammoniumnitrat und Zinksulfat) 135

Ernst Cohen, *A. L. Th. Moesveld* und *W. D. Helderman*, Ein Kalorimeter zur elektrischen, adiabatischen Bestimmung von Lösungswärmen. (Mit 3 Figuren im Text) 141

Ernst Cohen, *Wilhelma A. T. de Meester* und *A. L. Th. Moesveld*, Ein Apparat zur genauen Bestimmung von Löslichkeiten. (Mit 2 Figuren im Text) 150

Bücherschau.

J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Mit besonderer Berücksichtigung der veränderlichen Werte von *a* und *b*, des kritischen Zustandes und der Theorie der Dampfspannungskurven 156

Manne Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen 157

Friedrich Dannemann, Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. Zweite Auflage. 158

B. Rassow, Technische Fortschrittsberichte. Band III: P. Krais, Textilindustrie. 159

R. Procter, Taschenbuch für Gerbereichemiker. Dritte Auflage 159

Maurice Lecat, Bibliographie de la Relativité 159

Walter Dietrich, Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler. Zweite, verbesserte Auflage 159

P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen. II. und III. Teil 160

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 20. September 1924.

Seite

Franz Müller, Beitrag zur Kenntnis der Alaune 161
W. L. Lewschin, Über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Dichte und Temperatur. (Mit 2 Figuren im Text) 167
Karl Wunderly, Über die Hydrolyse der Aminosäuren durch Kohle. (Mit 4 Figuren im Text) 175
Emil Baur, Über das einseitige Gleichgewicht 199
E. Abel, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Theorie der thermodynamischen Phasengrenzpotentiale“ 206
Karl Jellinek und *Heinz Gordon*, Über die Komplexität verschiedener Metalltartrationen und die Löslichkeit verschiedener Metallhydroxyde und Metallsulfide 207
Albrecht und *Hans Bethe* und *Yukiyasu Terada*, Versuche zur Theorie der Dialyse. (Mit 2 Figuren im Text) 250
H. Braune und *O. Kahn*, Über die Beweglichkeit der Ionen in festem Kuprosulfid 270
A. Szegvari, Über die ultramikroskopische Untersuchung linearer Elemente. I. Der Azimuteffekt. (Mit 14 Figuren im Text) 277
A. Szegvari, Über die ultramikroskopische Untersuchung linearer Elemente. II. Die Stäbchensole. (Mit 11 Figuren im Text) 295

Bücherschau.

C. v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis 317
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Fünfte Auflage. . . 318
Fritz Haber, Fünf Vorträge aus den Jahren 1920—1923 319
H. Strache und R. Lant, Kohlenchemie 320

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 30. September 1924.

H. v. Halban und *L. Ebert*, Über die optische Absorption gelöster Salze 321
H. v. Halban und *L. Ebert*, Die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure in wässeriger Lösung. (Mit 7 Figuren im Text) 359
Heinrich Goldschmidt und *Fredrik Aas*, Die Leitfähigkeit schwacher Säuren in Methylalkohol und die Alkoholyse ihrer Anilinsalze 423
W. Pastanogoff †, Über die Kinetik der katalytischen Zersetzung der Bromkamphokarbonsäure. (Mit 3 Figuren im Text) 448
G. N. Antonoff, Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Dichte. (Mit 1 Figur im Text) 461
A. Eucken und *E. Karwat*, Die Bestimmung des Wärmeinhaltes einiger kondensierter Gase 467
E. Karwat, Der Dampfdruck des festen Chlorwasserstoffs, Methans und Ammoniaks 486

Bücherschau.

Honcamp und Nolte, Agrikulturchemie. Naturwissenschaftliche Reihe der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“ Band X 491
H. Remy, Chemisches Wörterbuch. Teubners kleine Fachwörterbücher Nr. 10—11 491
Werner Mecklenburg, Kurzes Lehrbuch der Chemie. Zweite Auflage 492
A. Hantzsch, Die Theorie der inogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie 492

Experimenteller Beitrag zur Bestimmung der molekularen Wärmeleitfähigkeit und der Molekularwärme zweiatomiger Gase bei tiefen Temperaturen[1].

Von

Erling Schreiner.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 24.)

1. Einleitung.

Nernst[2]) hat bekanntlich vorausgesehen, dass mehratomige Gase bei genügender Abkühlung nicht nur ihre atomare Schwingungsenergie, sondern auch ihre Rotationsenergie verlieren müssen; die Molekularwärme mehratomiger Gase muss also bei genügend tiefer Temperatur denselben Wert annehmen wie die einatomiger Gase. Der Verlust der Rotationsenergie muss ferner bei der höchsten Temperatur für Gasmoleküle mit dem kleinsten Trägheitsmoment eintreten. Nernst wies darauf hin, dass Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur eine geringere Molekularwärme als andere zweiatomige Gase besässe, worauf Eucken[3]) die bekannten Messungen der Molekularwärme am Wasserstoff bei tiefen Temperaturen ausgeführt hat. Diese bestätigen voll und ganz Nernsts Annahmen, indem dieses Gas sich schon bei etwa 80° abs. thermokinetisch wie ein einatomiges Gas verhält.

Nach diesem Resultat kann kein Zweifel bestehen, dass auch andere mehratomige und besonders zweiatomige Gase ihre Rotationsenergie bei genügender Abkühlung, und zwar auf bedeutend tiefere

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Kristiania, 1921. Übersetzt von H. Mortensen.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 265, 1911.

[3]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss., 1. Febr. 1912.

Temperaturen als für Wasserstoff, verlieren. Dies wird natürlich die experimentelle Bestimmung ihrer Molekularwärmen bei niedrigen Temperaturen sehr erschweren. Zahlreich sind die Versuche zu einer theoretischen Lösung dieser Aufgabe und des Problems der Rotationsmolekularwärme überhaupt. Da keiner dieser Versuche zu einem absolut sicheren Resultat geführt hat, und ich mich bei dieser Arbeit wesentlich für den experimentellen Teil der Aufgabe interessiert habe, will ich hier nicht näher auf die theoretischen Arbeiten eingehen.

Wichtiger ist es in diesem Zusammenhang die Messungen von Scheel und Heuse[1]) anzuführen; diese Messungen, die mit grosser Genauigkeit nach der elektrischen Strömungsmethode ausgeführt wurden, bestätigten Euckens Wasserstoffmessungen und ergaben ausserdem eine Molekularwärme für Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff und Luft, die bei 92° abs. etwa 5% kleiner als der Normalwert ($C_v = 4.96$ cal.) bei den beiden erstgenannten Gasen, etwa 2% kleiner bei Luft und etwa 1% kleiner bei Sauerstoff war. Für Sauerstoff wurde ein Minimalwert ($C_v = 4.83$ cal.) bei $T = 196°$ gefunden; die Verfasser legen indessen den Sauerstoffmessungen ein geringeres Gewicht bei, und zwar der Messung bei 196° auf Grund der nicht konstanten Badtemperatur und der Messung bei 92°, weil sich der Sauerstoff hier nahe seinem Kondensationspunkt befindet, wodurch die Reduktion auf den idealen Gaszustand nach D. Berthelots Zustandsgleichung unsicher wird.

Eucken[2]) führte ungefähr gleichzeitig gewöhnliche Wärmeleitungsmessungen an verschiedenen Gasen aus, und kam auf Grund dieser zu Resultaten, die Scheels und Heuses Messungen bestätigten, soweit es sich um eine Verminderung der Molekularwärme für N_2, O_2 und CO um etwa 5 bis 10% zwischen 273 und 80 abs. handelte.

Betrachtet man also die wenigen vorliegenden direkten Messungen der Molekularwärme schwerer zweiatomiger Gase bei tiefen Temperaturen, so erscheint es als eine wichtige Aufgabe, die Molekularwärme für Gase wie O_2, N_2, CO und NO bei möglichst tiefen Temperaturen zu bestimmen. Nicht minder wird es für die praktische Thermodynamik, für die exakte Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf Reaktionen, an denen solche Gase teilnehmen, von grösster Bedeutung sein, neue Aufklärungen über die Rotationsmolekularwärme zu erhalten.

Auf Veranlassung von Herrn Professor W. Nernst nahm ich diese, nicht ganz leichte Aufgabe auf; der experimentelle Teil der Arbeit,

[1]) Ann. d. Physik **40**, 473, 1913.
[2]) Physik. Zeitschr. **14**, 324, 1913.

der auf Messungen der molekularen Wärmeleitfähigkeit der Gase beruht, wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin vom Herbst 1913 bis Sommer 1915 ausgeführt. Die im letzten Kapitel angegebenen Messungen über den thermischen Molekulardruck des Sauerstoffs wurden im Sommer 1915 zusammen mit Herrn Professor M. Knudsen in Kopenhagen als eine notwendige Ergänzung zu der Arbeit in Berlin gemacht. Die zahlenmässige Behandlung der Messungen geschah in Trondhjem und Kristiania[1]).

Als Hauptresultat geht aus den Messungen[2]) hervor, dass die schweren zweiatomigen Gase O_2, N_2 und CO[3]) keinen Verlust an Rotationsenergie bei Abkühlung auf etwa 60° abs. erleiden. Die Molekularwärme bei konstantem Volumen ist also mit anderen Worten für diese Gase normal, $C_v = 4{\cdot}96$ cal., in dem Temperaturbereich, wo die meisten Messungen ausgeführt wurden, nämlich zwischen 90° und 60° abs. Es soll jedoch hier schon bemerkt werden, dass die Sicherheit dieses Resultates unter der ungenügenden Kenntnis des Akkomodationskoeffizienten der Gase und seines Temperaturverlaufs leidet; ebenfalls konnten bei wiederholten Messungen sicher einzelne zweckmässige Veränderungen an der Apparatur vorgenommen werden, wodurch entweder die Korrektion für den thermischen Molekulardruck sicherer angebracht oder ganz beseitigt werden konnte.

Als diese Untersuchung beendet war, begann ich eine andere Methode, um Aufklärung über die Molekularwärme mehratomiger Gase zu erhalten, nämlich dieselbe, die inzwischen von A. Langen[4]) angewandt wurde. Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man für eine geeignete Reaktion, sei es eine chemische oder eine rein physikalische (z. B. Verdampfungsprozess) mit bekannter Affinität, mit bekanntem Wärmeeffekt und mit dem theoretisch gesicherten Wert der chemischen Konstante für das an der Reaktion teilnehmende Gas rechnet, nämlich mit dem Wert, der sich aus Sackurs, Tetrodes,

[1]) Leider ohne dass ich Gelegenheit hatte, mit Herrn Professor Nernst zu konferieren.

[2]) Ausser der Dissertation findet sich eine kurze Veröffentlichung im Archiv for Math. og Naturvidenskab **34**, Nr. 9 (Kristiania 1916); die dort mitgeteilten Resultate der Berechnungen wurden indessen entstellt wegen ungenügender Berücksichtigung der Druckkorrektionen.

[3]) Es wurden auch Messungen mit NO ausgeführt, aber da diese Messungen augenscheinlich nicht so sicher waren wie die mit den anderen drei Gasen, habe ich sie hier nicht mitgeteilt. Der Grund ist möglicherweise der, dass das NO bei den tiefsten Temperaturen sich zu nahe an seinem Sättigungsdruck befand.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 25 (1919).

Sterns oder Nernsts Theorie ergibt. Wenn also die Molekularwärme und ihr Temperaturverlauf für die festen Stoffe, die an der Reaktion teilnehmen, bekannt ist, kann man hieraus Aufklärung über die Molekularwärme des mehratomigen Gases erhalten. Hieraus fand ich[1] ungefähr gleichzeitig mit A. Langen bei der Behandlung der Oxydation des Quecksilbers zu Quecksilberoxyd, dass die Affinität dieser Reaktion bei $T = 290°$, gerechnet mit der normalen Molekularwärme für Sauerstoff bis zum absoluten Nullpunkt, genau übereinstimmte mit der für dieselbe Temperatur auf elektromotorischem Wege gemessenen Affinität. Dagegen führte eine Näherungsrechnung mit 1% Abfall der Molekularwärme des Sauerstoffs bei 92° abs. zu einer Affinität bei $T = 290°$, die etwa 10% von der gemessenen abwich, eine Differenz, die kaum durch Messungsfehler erklärt werden konnte. Sowohl diese indirekte, einzelne Berechnung als auch die übrigen Berechnungen von A. Langen sprechen, abgesehen vom Wasserstoff, gegen die von Scheel und Heuse bei zweiatomigen Gasen gefundenen verringerten Molekularwärmen bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs; sie sprechen dagegen zugunsten der oben erwähnten Resultate, die aus dieser Untersuchung hervorgehen.

2. Arbeitsmethode.

a) Die molekulare Wärmeleitfähigkeit.

Wie erwähnt, suchte ich über die Molekularwärme Aufklärung zu erhalten durch Messung der molekularen Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Gase. Diese Messmethode kann man als sehr geeignet hierfür ansehen, da sie gerade das Gas in einem so stark verdünnten Zustand erfordert, dass dessen mittlere Weglänge sehr gross ist im Verhältnis zu den charakteristischen Dimensionen des Apparates; hierdurch kann man die Temperatur entsprechend senken, ohne dass das Gas sich kondensiert. Ausserdem umgeht man hierdurch jede Korrektion auf den idealen Gaszustand.

Ich habe mich bei meinen Untersuchungen auf M. Knudsens[2] bekannte experimentelle und theoretische Arbeiten über dieses Gebiet gestützt. Die Wärmeübertragung auf das Gas fand von einem etwa 10 cm langen und 0·02 mm dicken blanken Platindraht aus statt; der Draht war in der Achse eines zylindrischen Glasrohrs ausgespannt, das sich in einem Bad von der entsprechenden möglichst konstanten Temperatur befand. Die Temperatur des Platindrahtes wurde durch Strom-

[1] Archiv for Math. og Naturvidenskab **36**, Nr. 3 (1919).
[2] Ann. d. Phys. **34**, 593–656 (1911).

zuführung einige Grade höher gehalten als die des Bades. Die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit vom Drahte übertragene Wärmeenergie ist nach Knudsen:

$$E_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, p\, \frac{1}{\sqrt{\varrho_0}}\, \frac{\Delta t}{\sqrt{273 \cdot T}} \quad \text{für einatomige Gase,}$$

$$E_n = \frac{1}{4}\,\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, p\, \frac{1}{\sqrt{\varrho_0}}\, \frac{\Delta t}{\sqrt{273 \cdot T}} \quad \text{für mehratomige Gase.}$$

Hier ist $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ das Verhältnis zwischen der Molekularwärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen, p der Gasdruck in dyn/qcm, ϱ_0 das spez. Gewicht des Gases bei 0° C. und dem Druck 1 dyn/qcm; Δt ist die Temperaturdifferenz des Hitzdrahtes und der Glaswand, die die Temperatur T des sie umgebenden Bades hat. Mit Rücksicht auf die Wärmestrahlung und einen unvermeidlichen Gasrest misst man leichter die molekulare Wärmeleitung ε, die folgendermassen definiert ist:

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{\Delta t\, \Delta p} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta t\, \Delta p_1} \cdot \frac{1}{O}, \tag{1}$$

worin die später besprochene Wärmemenge Q_1 sich auf die Oberfläche des ganzen Drahtes O bezieht. p_1 (bzw. π_1) ist der korrigierte Gasdruck. Führt man anstelle von ϱ_0 das Molekulargewicht M ein, so erhält man, wenn man den Zahlenfaktor ausrechnet:

$$\varepsilon = 173{\cdot}84 \cdot 10^{-6}\, \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (g cal.)} \tag{2}$$

für einatomige Gase,

$$\varepsilon = 43{\cdot}46 \cdot 10^{-6}\, \frac{\gamma+1}{\gamma-1}\, \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (g cal.)} \tag{3}$$

für mehratomige Gase.

Der Übersicht halber sind unten die theoretischen Werte für die molekulare Wärmeleitfähigkeit der von mir untersuchten Gase angegeben. Für Wasserstoff habe ich ebenso wie Knudsen den Wert $\gamma = 1{\cdot}4084$ von Lummer und Pringsheim verwandt, für die übrigen zweiatomigen Gase habe ich es dagegen vorgezogen, den Normalwert $\gamma = 1{\cdot}400$ anzuwenden, der $C_v = 4{\cdot}963$ und $C_p - C_v = 1{\cdot}985$ cal. entspricht, in Anbetracht der gewünschten Aufschlüsse über das Verhältnis der Molekularwärme zum Normalwert bei tiefen Temperaturen. Die molekulare Wärmeleitfähigkeit für die entsprechenden schweren zweiatomigen Gase wird also:

$$\varepsilon = \frac{15{\cdot}782}{\sqrt{M}} \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}} \text{ (g cal.)}$$

Oder weiterhin für die untersuchten Gase ausgerechnet:

Gas	M	$\varepsilon \cdot 10^6 \cdot \sqrt{\frac{T}{273}}$
Argon	40	1·67
Wasserstoff . . .	2	10·97
Stickstoff	28	2·98
Sauerstoff	32	2·79
Kohlenoxyd . . .	28	2·98

Die errechneten Werte gelten selbstverständlich nur für den Temperaturbereich, wo die Molekularwärme des Gases konstant ist. Da die Molekularwärme des Wasserstoffs nach Euckens Messungen stark veränderlich mit der Temperatur ist, gilt der angeführte Wert für dieses Gas nicht für wesentlich tiefere Temperaturen als $T = 273°$; mit Hilfe der bekannten C_v-Werte kann jedoch ε für jede einzelne Temperatur bis auf den Temperaturbereich, in dem C_v für Wasserstoff gleich 2·98 cal. ist, festgesetzt werden. In diesem Bereich ist ε_{H_2} ebenso abhängig von der Temperatur wie ε für die einatomigen Gase. Aus diesem Grunde kann Wasserstoff und Argon als Normalsubstanz bei relativen Berechnungen dienen.

Umgekehrt können wir nun durch Messung der molekularen Wärmeleitfähigkeit Aufklärung über $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ bzw. C_v (mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung $C_p - C_v = 1{\cdot}985$ cal.) für die schweren zweiatomigen Gase im entsprechenden Bereich der tiefen Temperaturen erwarten.

b) Akkomodationskoeffizient.

Die oben angeführten Formeln für die molekulare Wärmeleitung gelten nur unter der Voraussetzung eines vollständigen Energieaustausches zwischen dem Gase und dem festen Stoff, oder mit anderen Worten nur, wenn die Gasmoleküle beim Zusammenstoss mit dem warmen Drahte wie mit der Glaswand Geschwindigkeiten erreichen, die deren Temperaturen entsprechen. Wir haben es hier mit dem Phänomen zu tun, das nach Kundt und Warburg[1]) und Smoluchowski[2]) in einem Temperatursprung zwischen einem verdünnten Gase und einem festen Stoff besteht, oder demselben Phänomen, nämlich der unvoll-

[1]) Pogg. Ann. **156**, 177 (1875).
[2]) Wied. Ann. **64**, 124 (1898).

ständigen Energieausbeute, das Knudsen[1]) fand bei Untersuchungen über Radiometerkräfte und Soddy und Berry[2]) bei der Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen. Beim Wärmeleitvermögen führte Knudsen[3]) den Begriff des Akkomodationskoeffizienten a ein. Wenn wie in diesem Falle ein Hitzdraht angewandt wird, der als verschwindend klein im Verhältnis zu dem umgebenden Glasrohr angesehen werden kann, indem das Durchmesserverhältnis etwa 10^{-3} ausmacht, so werden die Gasmoleküle, die gerade gegen den Platindraht gestossen sind und hierbei von diesem einen gewissen Bruchteil a der theoretisch möglichen Wärmemenge aufgenommen haben, so oft gegen die Wand des umgebenden Glasrohrs stossen, ehe sie von neuem wieder auf den Draht treffen, dass die Moleküle Gelegenheit haben, die ganze mitgeführte Wärmemenge an diese abzugeben. Der Akkomodationskoeffizient gegen die Glaswand wird also mit andern Worten unter diesen Umständen fast gleich 1 und gegen den Platindraht gleich a, weshalb wir nach Knudsen schreiben können:

$$\varepsilon_{1\infty} = a \cdot \varepsilon, \tag{4}$$

wenn $\varepsilon_{1\infty}$ die gemessene molekulare Wärmeleitung bei dieser Apparatur und ε die theoretisch berechnete ist. a kann schwanken zwischen dem Werte 0 und 1. Um die wichtigsten Charakteristiken zu nennen, fand Knudsen, dass der Akkomodationskoeffizient für Wasserstoff gegen Glas oder blankes Platin $a = 0{\cdot}26$, für Sauerstoff $a = 0{\cdot}80$ und für Kohlendioxyd $a = 0{\cdot}84$; er ist also am kleinsten für das leichteste Gas. Ausserdem ist der Akkomodationskoeffizient abhängig von der Oberfläche des festen Stoffes; er ist grösser im Falle einer rauhen als einer blanken Oberfläche; so zeigte Sauerstoff und Kohlendioxyd für ein stark platiniertes Platinband den Akkomodationskoeffizienten 0·96. Endlich nimmt der Akkomodationskoeffizient mit sinkender Temperatur zu.

Um mit Hilfe der molekularen Wärmeleitfähigkeit die Molekularwärme eines Gases bestimmen zu können, muss man also Aufklärung über den Akkomodationskoeffizienten schaffen. Aus Knudsens Arbeiten geht hervor, wie dieses im Prinzip durch passend kombinierte Messungen mit zwei verschiedenen Apparaturanordnungen möglich ist, z. B. bei Anwendung der Relation $\varepsilon_{1\infty} = (2 - a)\,\varepsilon_{11}$, worin ε_{11} die gemessene molekulare Wärmeleitfähigkeit zwischen zwei grossen Platin-

[1]) Ann. d. Physik **32**, 809 (1910).
[2]) Proc. Roy. Soc., A, **83**, 254 (1910).
[3]) Ann. d. Phys. **34**, 593 (1911).

platten derselben Oberflächenbeschaffenheit wie der Platindraht, woran ε_{100} bestimmt ist, bezeichnet. Eine andere Arbeitsmethode, die möglicherweise von Erfolg sein könnte, bestand nach meinem ersten Plan darin, einen platinierten Platindraht mit Argon als Normalsubstanz anzuwenden; bei niedrigen Temperaturen könnte man dann möglicherweise damit rechnen, dass der Akkomodationskoeffizient derselbe (bzw. angenähert = 1) für schwere zweiatomige Gase wäre, wodurch er also eliminiert wird. Eine interessante dritte Möglichkeit geht aus Knudsens kinetischen Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen dem Akkomodationskoeffizienten und der Anzahl Stösse, die ein Gasmolekül gegen zwei Oberflächen verschiedener Beschaffenheit, z. B. eine blanke und eine platinierte Platinfläche ausführt, hervor. Die Akkomodationskoeffizienten gegen diese Flächen seien bzw. a und a_r. Für ein Platinband, das nicht zu stark platiniert ist, kann man erwarten, wenn das Molekül einmal gegen das blanke Band stösst, dass die durchschnittliche Stosszahl n gegen die rauhe Fläche ist:

$$n = \left(\frac{1}{a} - 1\right) : \left(\frac{1}{a_r} - 1\right).$$

Knudsen findet einen konstanten Wert n für H_2, O_2 und CO; es geht weiter aus den Messungen für CO_2 hervor, dass n sehr stark von einer geringen Veränderung des Molekularwärmeverhältnisses beeinflusst wird. Bei gleichzeitiger Messung mit einem blanken und einem platinierten Platinband, eingeschmolzen in ein und demselben Apparat, konnte man erst n für ein Gas mit bekannter Molekularwärme, z. B. Wasserstoff oder ein Edelgas durch die Formel:

$$a = \frac{\Delta Q_{\text{gemessen}}}{\Delta Q_{\text{theoretisch}}}$$

für das gleiche Δt und Δp bestimmen. Danach konnte man für ein Gas mit unbekanntem $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ diesen Wert so bestimmen, dass man denselben Wert für n erhielt.

In dieser Arbeit habe ich jedoch als eine erste Orientierung auf diesem Messgebiete vorgezogen, die Messungen mit der technisch einfachsten Anordnung auszuführen, nämlich wie angeführt mit einem im Glaszylinder eingeschmolzenen blanken Platindraht. Je nach den verschiedenen Berechnungsweisen, die man zugrunde legt (Kapitel 5), kann man dann aus den H_2- und Ar-Messungen gewisse Werte des Akkomodationskoeffizienten für die übrigen Gase in dem Temperaturbereich annähernd ermitteln, wo deren Molekularwärme veränderlich sein mag.

c) Der thermische Molekulardruck.

Der andere der Faktoren, der von vorne herein die Messungen der molekularen Wärmeleitfähigkeit etwas unsicher machte, ist der Effekt in „ganz idealen Gase“[1]), der von Knudsen[2]) gefunden ist, und den er den thermischen Molekulardruck genannt hat. Danach ist der Druck in dem einen Ende eines Behälters mit Gas nicht immer derselbe wie der Druck in dem übrigen Teil des Behälters, wenn die Temperatur der zwei Teile verschieden ist; dieser auffallende Effekt (ungleicher Druck) tritt bekanntlich dann ein, wenn die mittlere Weglänge des Gases nicht verschwindend klein ist im Verhältnis zum Durchmesser des Behälters an der Stelle, wo der Temperaturübergang stattfindet; wenn der Durchmesser D des Rohres verschwindend klein ist gegenüber der mittleren Weglänge λ des Gases, so gilt die einfache Beziehung:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \frac{c}{c_1}. \qquad (5)$$

Bei der Apparatur, die ich benutzte (Fig. 1 und 2), war das Hitzdrahtmanometer — der erwärmte Platindraht im zylindrischen Glasbehälter — immer in einem Kältebad, während die Glaskugel, die in Verbindung mit dem Manometer stand, Zimmertemperatur hatte. Der Druck am Hitzdrahtmanometer, den ich durch ein „Pipettensystem“ mass, musste also korrigiert werden, da er infolge des genannten Effekts geringer war, als durch das Pipettensystem bestimmt. Es wird also, wenn der Wert für $\frac{D}{\lambda}$ wächst, das Druck-Temperaturverhältnis ein anderes; bei meiner Apparatur war der Durchmesser des Glasrohres, der den kalten und den warmen Behälter verband, vergleichbar mit der mittleren Weglänge des Gases, weshalb es etwas zweifelhaft sein konnte, ob es statthaft war, eine von Knudsen aufgestellte Korrektionsformel zu benutzen, die a priori für kleine Werte für $\frac{D}{\lambda}$ galt:

$$\frac{d_p}{p} = \frac{3}{8} k \frac{1}{1+\frac{D}{\lambda}} \cdot \frac{dT}{T}. \qquad (5a)$$

Hier ist k ein Faktor, der von $\frac{4}{3}$ bis 1 abnehmen kann, bei wachsenden Werten für $\frac{D}{\lambda}$. Aus dem letzten Kapitel geht jedoch her-

[1]) Nernst schlägt diesen Namen vor für Gase in so stark verdünntem Zustand, dass die mittlere freie Weglänge gross ist im Verhältnis zu den charakteristischen Dimensionen des Apparates.

[2]) Danske Videnskab. Selskabs Forhandlinger Nr. 6 (1909).

vor, dass bei getrennten Druckmessungen diese Formel in Verbindung mit $k = \frac{4}{3}$ angewandt werden konnte, selbst wenn der Durchmesser des Glasrohres mehrere Male grösser ist als die mittlere Weglänge des Gases.

d) Wärmeverlust durch die Enden des Drahtes.

Die dritte Korrektion, die bei der Berechnung der Messungen ausgeführt werden muss, ist die Korrektion für den Teil der entwickelten Jouleschen Wärme, der durch die Enden des Drahtes fortgeleitet wird. Diese Korrektion, die sich übrigens mit bedeutender Sicherheit ausführen lässt, habe ich ebenfalls nach Knudsens Methode mit Hilfe der folgenden drei Formeln ausgeführt, in denen Q die gesamte entwickelte Wärmemenge, Q_1 die Wärmemenge, die ausgestrahlt und durch das Gas abgeleitet wird, und Q_2 die Wärmemenge bedeutet, die durch die Enden des Drahtes abgeleitet wird

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{c x^2}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{tg} x}, \quad \frac{Q_1}{\Delta t} = c x^2, \quad \frac{Q_2}{\Delta t} = c x^2 \frac{\frac{1}{x} \operatorname{Tg} x}{1 - \frac{1}{x} \operatorname{Tg} x}. \tag{6}$$

Hierin bezeichnet Δt die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Bad, $c = \frac{4A}{L} \varkappa$, worin A der Querschnitt des Drahtes, L seine Länge und $\varkappa$ dessen innerer Wärmeleitungskoeffizient ist. x ist eine Hilfsgrösse und $\operatorname{Tg} x$ ist die Hyperbeltangente an dieser. Wenn wir die im Drahte entwickelte gesamte Wärmemenge für die Einheit der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Bad $\frac{Q}{\Delta t}$ messen, lässt sich x aus der ersten Gleichung ermitteln. Dadurch erhält man auch Q_1 und Q_2 aus den zwei anderen Gleichungen. Am besten verfährt man, eine Tabelle für die zwei Wärmemengen Q und Q_1 zu berechnen, die einem gegebenen Werte für x entspricht. Für $x > 2$ kann man setzen:

$$\frac{1}{\operatorname{Tg} x} = 1 + 2 (e^{-2x} + e^{-4x} + e^{-6x} + \cdots)$$

und für $x > 4$ kann man setzen: $\frac{1}{\operatorname{Tg} x} = 1$ und folglich:

$$\frac{Q}{\Delta t \cdot c} = \frac{x^3}{x - 1}, \quad \frac{Q_1}{\Delta t \cdot c} = x^2, \quad \frac{Q_2}{\Delta t \cdot c} = \frac{x^2}{x - 1}.$$

Für kleine Werte von x erhält man:

$$\frac{1}{x}\operatorname{Tg} x = 1 - \frac{x^2}{3} + \frac{2x^4}{15} - \frac{17x^6}{315} + \cdots$$

Für $x = 0$ gehen die drei Formeln über in:

$$\frac{Q}{\Delta t \cdot c} = 3, \quad \frac{Q_1}{\Delta t \cdot c} = 0, \quad \frac{Q_2}{\Delta t \cdot c} = 3.$$

3. Apparatur und Arbeitsmethode.

a) Herstellung der Gase.

Die angewandten Gase wurden folgendermassen hergestellt:

Stickstoff durch Erhitzen konzentrierter Ammonium-Nitritlösung; das Gas wurde mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure gereinigt und zuletzt durch eine dünne, in flüssiger Luft eingesenkte Glasspirale geleitet.

Sauerstoff durch Erhitzen von pulverisiertem Kaliumpermanganat in einem evakuierten Gefäss, das in direkte Verbindung mit dem Pipettensystem gesetzt wurde (Fig. 1).

Kohlenoxyd, indem Ameisensäure in konz. Schwefelsäure, erhitzt auf etwa 150°, getropft wurde. Das Gas wurde durch Waschen mit Wasser, durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd gereinigt.

Wasserstoff aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure im Kippschen Apparat. Das Gas wurde durch Waschen mit Kaliumpermanganat und Trocknen mit konz. Schwefelsäure gereinigt.

Argon wurde mir von Herrn stud. chem. Hock in reinem Zustande überlassen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Die Reinheit wurde durch Gasdichtebestimmung auf die gewöhnliche Art und Weise durch Ballonwägung kontrolliert.

b) Glasapparatur.

Fig. 1 zeigt die Hauptapparatur, bestehend aus einem Pipettensystem und dem Hitzdrahtmanometer. Das Pipettensystem besteht aus zwei Pipetten (I und II) von etwa 2 ccm und zwei Glasballons (I und II) von etwa 1000 ccm. Das Volumen der Pipetten wurde durch Auswägen mit Quecksilber genau bestimmt, bevor die Apparatur zusammengeblasen wurde; das Volumen der Ballons wurde durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Die restierenden Volumina wurden, nachdem der Apparat zusammengeblasen war, mit Hilfe eines Quecksilbermanometers nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz ermittelt, indem z. B. die Apparatur bis die Pipette II leer gepumpt wurde,

während deren Rest mit Luft unter atmosphärischem Druck gefüllt war. Beim Abschliessen nach der Pumpe zu und beim Verbinden

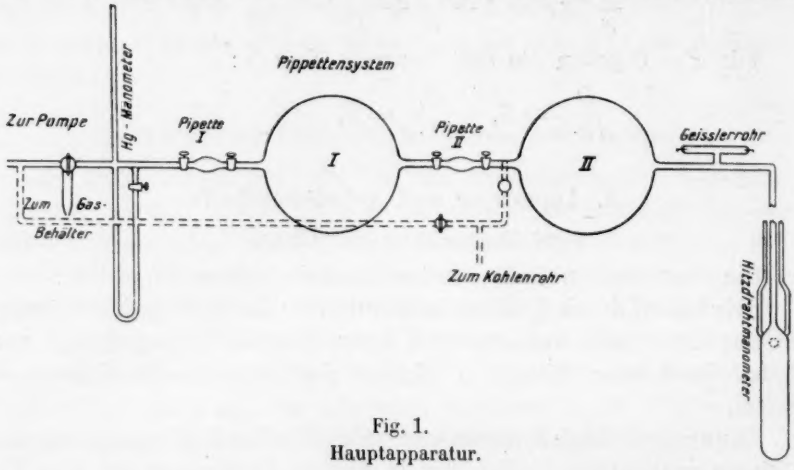


Fig. 1.
Hauptapparatur.

des ersten und zweiten Ballons miteinander kann ein bestimmter Druck an dem Quecksilbermanometer abgelesen werden. Hierdurch findet sich leicht das übrige Volumen des Apparates von der Pipette II aus und, da das Volumen des anderen Ballons schon bestimmt war, findet man als Differenz das Volumen des Hitzdrahtmanometers.

Fig. 2.
Hitzdraht-manometer.

Dieses besteht (Fig. 2) aus einem etwa 0·02 mm dicken blanken Platinheizdraht, ausgespannt in einem Bleiglasrahmen mit Hilfe eines 0·5 mm dicken Platindrahtes, der ausserhalb des Zylinders an Kupferdraht derselben Stärke gelötet ist. Der Draht ist durch eine feste Einschmelzung ebenfalls in Bleiglas durch den Glaszylinder hindurchgeführt, um den Temperaturausgleich zu befördern, was von grosser Bedeutung ist, besonders bei tiefen Temperaturen.

Zur Evakuation des Apparates wurde teils eine Töpler-Pumpe, teils eine rotierende Gaedesche Quecksilberpumpe verwandt. Es wurde stets für wirksames Auspumpen durch Ausfrieren der Feuchtigkeit, des Quecksilberdampfes und der restierenden Gasmengen mit flüssiger Luft, die sich um ein Seitenrohr mit frisch ausgeglühter Kokskohle befand, Sorge getragen. Durch eine spezielle Leitung zur Pumpe konnte das Kohlerohr ausgepumpt und ausgeglüht werden, ohne dass Verunreinigungen daraus in den Apparat kommen konnten. Die geringste Un-

dichtigkeit oder Wasserdampf, von der Wand oder vom Vakuumfett abgegeben, kurz und gut die geringste Veränderung der Gasdichte, zeigte sich gleich im Galvanometer bei der elektrischen Anordnung.

Nach dieser Übersicht über die Hauptapparatur will ich jetzt im Detail die Arbeitsmethode bei den Messungen der einzelnen Grössen beschreiben: Wärmemenge, Temperatur, Druck und Oberfläche, durch welche Grössen die molekulare Wärmeleitfähigkeit definiert ist:

$$\varepsilon = \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \cdot \Delta p_1 \cdot O}.$$

c) Messung der Wärmemenge.

Die vom Hitzdraht abgegebene Gesamtwärmemenge Q wurde bestimmt durch Messung der Spannung e an den Drahtenden, sowie durch den Widerstand des Drahtes r:

$$Q = \frac{e^2}{4{\cdot}186\, r} \frac{\text{g cal.}}{\text{sec}}. \tag{7}$$

Zur Festsetzung des Drahtwiderstandes wurde dieser konstant gehalten, als Vergleichswiderstand in einer Wheatstoneschen Präzisionsbrücke, durch Regulierung der Stromstärke mit einem vorgelegten Schiebewiderstand. Der Widerstand des Drahtes wurde so viel grösser gewählt, als sein Widerstand ohne Stromdurchgang, so dass er dadurch — beim Stromzuführen — um eine bestimmte Anzahl Grade über die Badtemperatur erwärmt wurde. Da die Badtemperatur zu jeder Zeit möglichst konstant gehalten wurde, blieb die Temperaturdifferenz ebenso konstant für die ganze Serienmessung. Bei der Widerstandsmessung in stromlosem Zustand und besonders im Vakuum war es von grosser Wichtigkeit, eine merkliche Erhitzung zu verhindern; ich kontrollierte deshalb die Widerstandsmessungen, indem ich verschiedene Vorlegewiderstände verwandte. Von dem gemessenen Gesamtwiderstand R wurde der Widerstand der Zuleitungsdrähte abgezogen; der letztere, den ich erst aus den Dimensionen und bekannten Widerstandskonstanten — teils aus speziellen Messungen — bestimmte, wurde später in seiner Gesamtheit durch separate Messung ermittelt in einer Präzisions-Thomson-Brücke bei Zimmertemperatur, bei der Temperatur von Kohlensäure-Äther und von flüssiger Luft. Die Zuleitungsdrähte bestanden aus etwa 5·5 m Kupferdraht von 0·8 mm ausserhalb des Glasapparates und etwa 0·7 m Kupferdraht von 0·55 mm mit 0·185 m Platindraht von 0·5 mm, beide innerhalb des Hitzdrahtmanometers. Der dünne Kupferdraht ragte jedoch nur teilweise in

das entsprechende Bad; ich habe so gerechnet, dass die Hälfte herausragte. In dieser Weise wurde für jedes der drei Bäder der Widerstand der Zuleitungsdrähte summiert. Für die übrigen Temperaturen wurde der Widerstand der Zuleitungsdrähte durch Inter- und Extrapolation bestimmt.

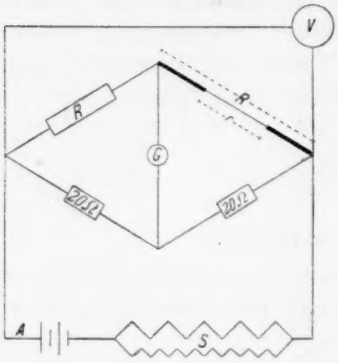


Fig. 3.
Elektrische Messvorrichtung.
A = Akkumulator. G = Galvanometer.
r = Platindraht. S = Skyvemotstand.
R = Vergleichswiderstand. V = Millivoltmeter.

Die Spannungen wurden an den Enden der Brücke (Fig. 3) mit einem Präzisions-Westonmillivoltmeter mit verschiedenen Messbereichen gemessen. In der Regel wurde ein Messbereich von 0·06 Volt auf 150 Teilstriche in Verbindung mit einem Präzisionswiderstandskasten zur Regulierung der Messweite verwendet. Der innere Widerstand des Voltmeters war 1·998 Ohm und der des Vorlegewiderstandes gleich n. Die Hälfte der abgelesenen Gesamtspannung entfällt auf den Hitzdraht mit Zuleitungsdrähten. Da r der Widerstand des Hitzdrahtes ist und R der Widerstand des Hitzdrahtes und der Zuleitungsdrähte, so ergibt sich zur Berechnung der Spannung, an den Hitzdraht für den oben genannten Messungsbereich, folgender Faktor:

$$F_{n\,\Omega} = \frac{(n + 1{\cdot}998) \cdot 0{\cdot}03 \cdot r}{1{\cdot}998 \cdot 150 \cdot R} = 1{\cdot}001 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{r}{R} \cdot (n + 1{\cdot}998).$$

Die auf dem Voltmeter abgelesenen Teilstriche finden sich bei den Messungsresultaten als V aufgeführt; also $V \cdot F_{n\,\Omega} = e$. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer.

Aus der so gefundenen Wärmemenge Q, dividiert mit der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Bad und der Konstanten c, erhält man danach Q_1, die durch Strahlung und äussere Wärmeleitung abgegebene Wärmemenge mit Hilfe der früher beschriebenen Korrektionstabelle (S. 10), die hier angegeben wird. Es folgen weiter die zur Berechnung von $c = \frac{4A}{L}\varkappa$ notwendigen Apparaturkonstanten sowie einige andere, z. B. der Umrechnungsfaktor f für die mit dem Quecksilbermanometer in Millimeter abgelesenen Drucke zum Druck am Hitzdrahtmanometer in dyn/qcm.

Korrektionstabelle für den Wärmeverlust durch die Enden des Drahtes.

x	$\frac{Q_1}{\Delta tc}$	$\frac{Q}{\Delta tc}$	x	$\frac{Q_1}{\Delta tc}$	$\frac{Q}{\Delta tc}$
0·00	0·0000	3·0000	5·5	30·25	36·972
0·01	0·0001	3·0001	6·0	36·00	43·200
0·1	0·01	3·0121	7·0	49	57·167
0·2	0·04	3·0481	8·0	64	73·152
0·3	0·09	3·1130	9·0	81	91·125
0·4	0·16	3·1921	10	100	111·11
0·5	0·25	3·2998	11	121	133·10
0·6	0·36	3·4314	12	144	157·09
0·7	0·49	3·5866	13	169	183·08
0·8	0·64	3·7657	14	196	211·08
0·9	0·81	3·9684	15	225	241·07
1·0	1·00	4·1944	16	256	273·07
1·5	2·25	5·6736	17	289	307·07
2·0	4·00	7·7224	18	324	343·06
2·5	6·25	10·3248	19	361	381·06
3·0	9·00	13·4668	20	400	421·06
3·5	12·25	17·1375	21	441	463·05
4·0	16·00	21·333	22	484	507·05
4·5	20·25	26·036	23	529	553·05
5·0	25·00	31·250			

d) Apparaturkonstanten.

Länge des *Pt*-Drahtes . $L = 9{\cdot}75$ cm

Durchmesser d. *Pt*-Draht. $\delta = 2{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$ cm

Querschnitt des „ $A = 4{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$ qcm

Oberfläche „ „ $O = 7{\cdot}11 \cdot 10^{-2}$ qcm

Durchmesser des Verbindungsrohres (zum Hitzdrahtmanometer) . . $D = 0{\cdot}73$ cm

Wärmeleitungskoeffizient des *Pt*-Drahtes . . . $\varkappa_{273^\circ} = 0{\cdot}167$ g cal. grad^{-1} cm^{-1} sec^{-1}

$\varkappa_{195^\circ} = 0{\cdot}148$ „ „ „ „

$\varkappa_{150^\circ} = 0{\cdot}144$ „ „ „ „

$\varkappa_{81^\circ} = 0{\cdot}138$ „ „ „ „

$\varkappa_{60^\circ} = 0{\cdot}137$ „ „ „ „

Korrektionskonstante. . $c = 1{\cdot}735 \cdot 10^{-6} \cdot \varkappa$

Druckumsetzungsfaktor . $f = 5{\cdot}965 \cdot 10^{-3}$

Spannungsfaktor . . . $F_{n\,\Omega} = 1{\cdot}001 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{r}{R} \cdot (n + 1{\cdot}998)$.

Die Länge des Drahtes wurde mit einem in Millimeter geteilten Massstab gemessen, sein Durchmesser wurde mikroskopisch gemessen. Die Wärmeleitungskoeffizienten des Platins, die von Jäger und Diesel-

horst stammen, sind dieselben wie die von Knudsen benutzten; ich inter- und extrapolierte $\varkappa$ für andere Temperaturen als $T = 273°$, 195° und 81°.

e) Temperaturmessung.

Es ist nicht nur notwendig, die Badtemperatur zu bestimmen, sondern auch die Temperaturdifferenz zwischen Bad und Draht. Folglich müssen beide Einzeltemperaturen so genau wie möglich ermittelt werden. Dazu wurde der Platindraht sowohl als Wärmequelle wie als Widerstandsthermometer benutzt unter Anwendung eines konstanten Temperaturbades.

Was die Temperatur des Drahtes betrifft, so handelt es sich hier natürlich um die Bestimmung seiner mittleren Temperatur, da die Temperaturverteilung längs des Drahtes infolge der Wärmeableitung durch die Enden auf bekannter, charakteristischer Weise vor sich geht. Wir messen also die mittlere Temperatur:

$$t_m = \frac{2}{L}\int_0^{\frac{L}{2}} t\,dL,$$

wo t die längs des Drahtes variable Temperatur ist. Um die Mitteltemperatur festzustellen, müssen wir den genauen Temperaturkoeffizienten des Platindrahtes für den Widerstand bei verschiedenen Temperaturen kennen. Um eine solche vollständige Eichung zu vermeiden, wurde der von Nernst[1]) gefundene empirische Zusammenhang zwischen einem unbekannten Drahtwiderstand und dessen Temperaturkoeffizienten und denselben Grössen für einen bekannten Normaldraht benutzt:

$$w = \frac{w_1 + \alpha}{1 + \alpha} \quad \text{und} \quad \frac{dw}{dT} = \frac{1}{1+\alpha} \cdot \frac{dw_1}{dT}.$$

Hierin ist w der Widerstand des benutzten Drahtes und w_1 der Widerstand des Normaldrahtes bei derselben Temperatur, wenn der Widerstand bei der Temperatur des schmelzenden Eises gleich 1 gesetzt ist. Den Widerstand des Normaldrahtes habe ich einer genauen Tabelle von v. Siemens[2]) entnommen. Als feste Punkte für eigene Widerstandsmessungen wurde ausser schmelzendem Eis ($T = 273{\cdot}1°$), flüssiger Sauerstoff siedend bei Atmosphärendruck $T = 90{\cdot}1°$ und Kohlen-

[1]) Ann. d. Physik **36**, 405 (1911).
[2]) Ann. d. Physik **42**, 877 (1913).

säure-Äther-Gemisch ($T = 195°$) benutzt. Für α, das eine Konstante sein soll, wurden die Werte 0·0124 und 0·0127 gefunden; für die unten angegebene Tabelle wurde der letztgenannte Wert zugrunde gelegt, bestimmt aus dem Widerstand in flüssigem Sauerstoff.

Widerstand des Platindrahtes und dessen Temperaturkoeffizient bei verschiedenen Temperaturen.

T	w	$\frac{dw}{dT} \cdot 10^3$	T	w	$\frac{dw}{dT} \cdot 10^3$
285	1·0587	3·883	90	0·2610	4·218
280	1·0390	3·889	85	0·2398	4·219
265	1·0200	3·895	80	0·2188	4·216
273·1	1·000	3·898	78	0·2103	4·214
200	0·7120	3·989	76	0·2019	4·210
195	0·6922	3·996	74	0·1935	4·206
190	0·6721	4·004	72	0·1851	4·199
170	0·5813	4·040	70	0·1757	4·19
160	0·5511	4·061	68	0·1684	4·18
150	0·4981	4·085	66	0·1600	4·16
100	0·3031	4·206	64	0·1517	4·13
95	0·2820	4·213	62	0·1435	4·10

Aus dieser Tabelle wurde die Temperatur des Drahtes bestimmt. Die Temperatur des Bades war entweder an sich bestimmt, oder sie wurde aus derselben Tabelle ermittelt, indem ich die Temperatur des Drahtes im stromlosen Zustand mass, nachdem der Draht beim Temperaturausgleich die Badtemperatur angenommen hatte. Das Bad befand sich in einem versilberten Dewargefäss. Als zufriedenstellend konstante und definierte Bäder wurden schmelzendes Eis, Kohlensäure-Äther-Gemisch und flüssiger Sauerstoff verwandt; jedoch wurde auch die Temperatur dieser Bäder vor und nach jedem Versuch kontrolliert. Diese Kontrolle war natürlich viel nötiger bei den übrigen Bädern, deren Temperaturkonstanz nicht so leicht aufrecht zu halten war; wo sich nach einer Serie von Messungen eine Temperaturveränderung des Bades fand, wurde diese gleichmässig auf jede einzelne Messung verteilt, eine Methode, die gewählt wurde, um möglichst schnell die Reihen von Messungen durchzuführen. Bei Anwendung von flüssiger Luft veränderte die Temperatur sich nicht beträchtlich, oft konnte dessen Temperatur als konstant betrachtet werden, wenn der Versuch nicht zu lange dauerte; anders war es jedoch bei Anwendung von abgepumpter flüssiger Luft und bei einem mit flüssiger Luft gekühltem Kohlensäure-Äther-Gemisch; besonders bei diesem Bad wurde die erwähnte Arbeitsmethode verwandt. Als Thermostat bei dem letzt-

genannten Bad wurde hauptsächlich die von Henning[1]) beschriebene Anordnung benutzt. Das Abpumpen der flüssigen Luft (Fig. 4) wurde in einem etwa 45 cm hohen und etwa 10 cm breitem Dewargefäss vorgenommen, welches mit einer dicken Gummiplatte dicht verschlossen war, durch die das Hitzdrahtmanometer und ein Rohr zur Kapselpumpe ging. An Stelle mechanischer Umrührung wurde das Abpumpen durch einen Heizring zu unterst im Gefäss ausgeführt. Wegen des Stossens und der zu schnellen Verdampfung war es mir nicht möglich, Reihen von Messungen bei niedrigerer Temperatur als 64° abs. vorzunehmen.

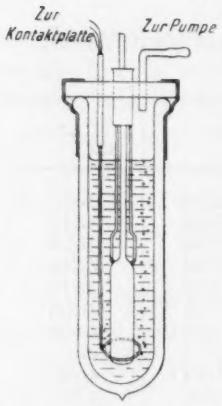


Fig. 4.
Vorrichtung zum Abpumpen flüssiger Luft.

f) Druckmessung.

Wenn man $k = \frac{4}{3}$ in der oben angeführten Druckkorrektionsformel (5a) einsetzt, so erhält man:

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{\lambda}} \cdot \frac{dT}{T} .$$

Wird diese Gleichung zwischen den zwei Temperaturen T_1 und T integriert, indem man die mittlere Weglänge des Gases konstant setzt gleich der mittleren Zahl ihres Wertes bei den zwei Temperaturen, so erhält man:

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{\lambda}}} . \qquad (6)$$

Der Druck p ist der im Pipettensystem bestimmte Druck, gültig bei der Zimmertemperatur T, und p_1 ist der korrigierte Druck am Hitzdrahtmanometer entsprechend der Badtemperatur T_1. Für die mittlere freie Weglänge kann man schreiben:

$$\lambda = \text{konst.}\ \eta \frac{\sqrt{T}}{p} . \qquad (7)$$

Selbst mit einem so weiten Verbindungsrohr, wie ich benutzte, habe ich $\frac{\sqrt{T}}{p}$ annähernd als eine konstante Grösse infolge der Grundgleichung für den thermischen Molekulardruck (5) eingesetzt. Wir

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 2. Heft (1911).

haben also in diesem Falle mit einer direkten Proportionalität zwischen der inneren Reibung und der mittleren Weglänge zu rechnen:

$$\lambda_T = \frac{\eta_T}{\eta_0}\lambda_0 \quad \text{oder} \quad p\lambda_T = \frac{\eta_T}{\eta_0}L, \tag{8}$$

worin der Index T sich auf die Versuchstemperatur bezieht und Index 0 auf eine gewählte Temperatur, die ich hier gleich 0° C. gesetzt habe. L ist also die mittlere Weglänge des Gases bei dieser Temperatur und einem Druck von 1 dyn/qcm.

Zur Bestimmung der λ-Werte für N_2, O_2 und CO habe ich die neueren η-Werte von Vogel[1]) benutzt und für Argon die von K. Schmitt[2]). Für Temperaturen tiefer als die der flüssigen Luft habe ich die Werte graphisch extrapoliert.

Was die Veränderung der inneren Reibung mit der Temperatur anbetrifft, so hat es sich gezeigt, dass man an Stelle der bekannten Formel von Sutherland die bei tiefen Temperaturen versagt, diese durch eine Formel der folgenden Form ausdrücken kann:

$$\frac{\eta_T}{\eta_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{2}+\alpha}.$$

Für Wasserstoff fand Kamerlingh Onnes und S. Weber[3]) $\alpha = \frac{1}{5}$; da, wie wir sahen, λ sich proportional mit η verändern soll, können wir infolgedessen dieselbe Temperaturvariation für die mittlere Weglänge benutzen. Ich habe deshalb für Wasserstoff mit der folgenden Formel gerechnet:

$$p\lambda_T = L\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{5}}. \tag{9}$$

Was schliesslich die Grösse L betrifft, so lässt diese sich leicht aus der kinetischen Gastheorie ermitteln. Für Sauerstoff erhält man also:

$$L_{O_2} = \frac{\eta}{0{\cdot}3097\,\bar{c}\,d} = 10{\cdot}25 \text{ cm}.$$

$\bar{c}$ ist die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle nach Maxwell, und d seine Dichte. L für die übrigen Gase errechnet sich leicht aus den Werten für Sauerstoff:

$$L_1 = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \frac{\eta_1}{\eta_2} L_2, \tag{10}$$

[1]) Ann. d. Physik **43**, 1235 (1914).
[2]) Ann. d. Physik **80**, 393 (1909).
[3]) Comm. of Leiden Nr. 134.

worin M das Molekulargewicht ist. Wir erhalten also folgende Werte

$$L_{O_2} = 10{\cdot}25, \qquad L_{N_2} = 9{\cdot}57, \qquad L_{CO} = 9{\cdot}54, \qquad L_{Ar} = 10{\cdot}08,$$
$$L_{H_2} = 18{\cdot}13 \text{ cm}.$$

Danach kommt die Druckkorrektionsformel in folgender Form zur Anwendung:

$$\log p_1 = \frac{\frac{1}{2} \log \frac{T_1}{T}}{1 + D \frac{\eta_0}{\eta_T} \frac{p}{L}} + \log p.$$

Für jede Messungsreihe ist also

$$\frac{D}{\lambda} = \text{konstant} \cdot p.$$

Jedoch kompliziert sich die Druckkorrektion bei der hier angewandten Apparatur weiter, was aus dem folgenden hervorgeht: den Druck p habe ich gleich dem mit Quecksilbermanometer und Pipettensystem bestimmten Druck gesetzt, also gleich dem Druck, der im Ballon II (Fig. 1) herrscht, wenn das Hitzdrahtmanometer nicht in ein Bad hineingesenkt ist. Es wird hier also keine Rücksicht darauf genommen, dass der Druck oder besser die Konzentration des Gases im kalten Hitzdrahtmanometer sich auf Kosten der Konzentration im Ballon II einstellt. Das bringt eine erneute Korrektion des Ausgangsdruckes p mit sich, was aus folgenden Berechnungen ersichtlich ist:

Nennt man die Konzentration des Gases im Ballon II und im Hitzdrahtmanometer bei Zimmertemperatur C, die Konzentration im Ballon II nach der Druckeinstellung, infolge der Abkühlung des Hitzdrahtmanometers im Kältebad, c und c_1 die entsprechende Konzentration im Hitzdrahtmanometer, so erhält man:

$$C = \frac{N}{v + v_1}, \quad c = \frac{n}{v}, \quad c_1 = \frac{n_1}{v_1},$$

worin N, n und n_1 die Anzahl der Moleküle in den entsprechenden Volumen v und v_1 von bzw. Ballon II und am Hitzdrahtmanometer sind. Die gesamte Anzahl der Moleküle ist natürlich zu jeder Zeit unverändert, also:

$$N = n + n_1.$$

Jetzt stellen sich die zwei Konzentrationen nach einer oder der anderen Temperaturfunktion für den thermischen Molekulardruck ein, abhängig vom Durchmesser des Verbindungsrohres; wir wollen für einen Überschlag die einfache T-Funktion (5) wählen und erhalten also:

$$\frac{c}{c_1} = \sqrt{\frac{T_1}{T}} = \frac{n v_1}{v n_1} = \frac{n v_1}{v (N - n)}$$

und hieraus:

$$\frac{c}{C} = \frac{v + v_1}{v \left(\sqrt{\frac{T_1}{T}} \cdot \frac{v_1}{v} + 1 \right)}. \qquad (11a)$$

Im vorliegenden Falle war angenähert $v = 1100$ ccm und $v_1 = 67$ ccm; wendet man ein Bad von flüssigem Sauerstoff an, ist mit anderen Worten $T_1 = 90°$ und $T =$ z. B. 290°, so ergibt sich als Verhältnis zwischen den Konzentrationen im Ballon II nach und vor der Ausgleichung:

$$\frac{c}{C} = \frac{1167}{1100 \left(\sqrt{\frac{290}{90}} \cdot \frac{67}{1100} + 1 \right)} = 0{\cdot}971.$$

In gleichem Verhältnis mit etwa 3% wird auch der Druck p abnehmen.

Wäre das Rohr so weit, dass kein Effekt des thermischen Molekulardrucks sich geltend machte und so die gewöhnliche Gleichgewichtsbedingung $\frac{c}{c_1} = \frac{T_1}{T}$ bestand, so würde das obige Verhältnis folgendes werden:

$$\frac{c}{C} = \frac{1167}{1100 \left(\frac{T}{T_1} \cdot \frac{67}{1100} + 1 \right)} = 0{\cdot}88. \qquad (11b)$$

Diese Konzentrationskorrektion wird also grösser, je weiter das Verbindungsrohr ist, oder besser ausgedrückt, je grösser das Verhältnis $\frac{D}{\lambda}$ ist.

Da im vorliegenden Falle $\frac{D}{\lambda}$ in ein und derselben Reihe von Messungen veränderlich ist, so muss die obige Rechnung mit einer Druck- bzw. Konzentrationsformel ausgeführt werden, die für das Zwischengebiet anwendbar ist:

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{T_1}{T} \right)^{\frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{D}{\lambda}}} = \frac{c_1 T_1}{c T}$$

oder:

$$\frac{c_1}{c} = \left(\frac{T}{T_1} \right)^{1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D}{\lambda}}}.$$

Wir erhalten also als Konzentrationsverhältnis in Ballon II:

$$\frac{c}{C} = \frac{1167}{1100\left[\left(\frac{T}{T_1}\right)^{1-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1+\frac{D}{\lambda}}} \cdot \frac{67}{1100} + 1\right]} \tag{11c}$$

das, wie wir sehen, gerade in die Formel (11a) für $\frac{D}{\lambda} \to 0$ und in die Formel (11b) für $\frac{D}{\lambda} \to \infty$ übergeht.

Um diese Gleichung in eine praktisch verwendbare Form zu bringen, können wir auch schreiben:

$$\frac{c}{C} = \frac{1167}{1100\left[\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1} \cdot \frac{67}{1100} + 1\right]} = \frac{1{\cdot}061}{\frac{p_1}{p} \cdot \frac{T}{T_1} \cdot 0{\cdot}061 + 1}. \tag{11d}$$

Ich habe weiter so verfahren: Für ein gegebenes Gas habe ich erst den im Pipettensystem und bei Zimmertemperatur T festgesetzten Druck p mit Hilfe von Knudsens Druckkorrektionsformel korrigiert und p_1 bei der Badtemperatur T_1 gefunden; diese beiden Werte geben mir also in Verbindung mit den zwei Temperaturen Gelegenheit, C bzw. p nach der oben stehenden Formel noch einmal zu korrigieren. Den so korrigierten Druck, den ich π nennen will, kann man nun erst endgültig nach Knudsens Formel korrigieren; dieser Schlussdruck, der in den Ausdruck für das molekulare Wärmeleitungsvermögen eingehen muss, habe ich π_1 genannt.

Die Korrektion für die Konzentrationsabnahme im Ballon II wird aus leicht verständlichem Grunde ziemlich dieselbe sein für alle benutzten Gase, besonders was die schwereren Gase anbetrifft. Ich habe deshalb viel Rechnung vermeiden können, indem ich erst die doppelte Druckkorrektion für Sauerstoff über den ganzen Temperaturbereich ausgeführt habe; das Verhältnis zwischen der molekularen Wärmeleitfähigkeit, das ich auf diese Weise fand, und dasselbe bei einfacher Druckkorrektion nach Knudsens Formel, habe ich graphisch als Funktion der Temperatur in einer summarischen Korrektionskurve aufgezeichnet, die auch für die anderen Gase verwendbar ist. Mit Hilfe der Kurve wurde gefunden, wieviel die zuerst errechnete molekulare Wärmeleitfähigkeit vergrössert werden muss auf Grund der Konzentrationsverminderung im Ballon II. Um mich davon zu überzeugen, dass diese Methode zulässig war, wurde die doppelte Korrektion bei einigen Temperaturen für drei Gase durchgeführt, nämlich für Sauer-

stoff, Wasserstoff und Argon; unten sind nur die Resultate dieser Proberechnung angegeben, indem ich das gesuchte Verhältnis anführe:

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta \pi_1} : \frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p_1} = \frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1}$$

zwischen der molekularen Wärmeleitung für doppelte und einfache Druckkorrektion:

Gas	T	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \Delta \pi_1}$	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \Delta p_1}$	$\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1}$
Sauerstoff	90·1	2·94	2·61	1·126
Argon	90·1	1·77	1·57	1·127
Sauerstoff	82·1	3·16	2·77	1·141
Argon	82·5	1·91	1·67	1·144
Wasserstoff	83·3	5·56	4·82	1·153

Da man finden wird, dass das Druckverhältnis nach dieser Tabelle viel weniger variiert als es der Genauigkeit der Messungen bei so tiefen Temperaturen entspricht, habe ich, wie oben erwähnt, mich damit begnügt, eine Tabelle für die doppelte Druckkorrektion nach den Sauerstoffmessungen (nur für $T = 63{\cdot}5$ nach CO-Messungen) auszurechnen, die in allen Fällen angewandt wurde:

T	$\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1}$
273	1·003
195	1·015
90·1	1·126
82·1	1·141
75·2	1·161
68·1	1·190
64·4	1·194
63·5	1·206

Unter den Messungsresultaten findet sich also als letztes Resultat angegeben der Wert für die gemessene molekulare Wärmeleitfähigkeit:

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1}.$$

Es bleibt nun noch übrig, eine kleine Bemerkung betreffs des Anfangsdruckes zu machen. Selbst wenn der Apparat vor jeder Reihe von Messungen, wie oben angeführt, gründlich ausgepumpt und ausgetrocknet wurde, so ist es doch zweifelhaft, ob der Anfangsdruck genügend klein war in bezug auf den Arbeitsdruck (infolge der ein-

geführten Gase); ich halte es für möglich, dass bei einigen Versuchen ein Druck herrschen konnte von einigen dyn/qcm bevor die erste Gasmenge eingelassen wurde. Das spielt keine Rolle bei den höheren Temperaturen, wo der Arbeitsdruck relativ gross ist, und wo die Korrektion für den thermischen Molekulardruck überhaupt klein ist. Bei den tiefsten Temperaturen von $T = 90°$ ab macht die Korrektion sich stärker geltend, besonders bei den niedrigsten Drucken; rechne ich also damit, dass der Anfangsdruck 0 war, während er wahrscheinlich doch einige dyn/qcm war, so wird die Druckkorrektion zu gross, d. h. der Druck und die Druckdifferenz geringer als sie sein sollten, und folglich die molekulare Wärmeleitung entsprechend zu gross. Mit steigendem Druck wird diese Beeinflussung wieder abnehmend. Hieraus folgt, dass in diesen Fällen ein etwas absteigender Gang in der Wärmeleitfähigkeit vorhanden sein muss. Da ich es für möglich halte, dass der Anfangsdruck oft nicht genügend klein gewesen ist im Verhältnis zu den übrigen niedrigen Drucken, worum es sich hier handelt[1]), habe ich es für richtig befunden, in diesen Fällen einen Anfangsdruck von gewöhnlich 0—5 dyn/qcm hinzuzufügen, wodurch die geringe fehlende Konstanz in den ersten Werten der Wärmeleitung bei den niedrigsten Drucken ausgeglichen wird; diese Hinzufügung verändert natürlich nichts in Δp, welches die Ausgangsgrösse ist. In den Resultaten der Messungen ist der Zusatzdruck in Parenthese hinzugefügt, an der Seite des mittels des Pipettensystems bestimmten Druckes p. Ich habe mich natürlich durch Versuche überzeugt, dass die oben genannte Ausgleichung in der Druckkorrektion in verschiedenen Fällen keinen wesentlichen Einfluss auf den Wert der molekularen Wärmeleitfähigkeit hat; er macht bei den tiefsten Temperaturen, wo die Genauigkeit der Messungen infolge der Natur der Sache nicht sehr gross ist, höchstens 1% aus.

g) Zusammenfassende Beschreibung der Arbeitsmethode.

Ehe die Resultate der Messungen angeführt werden, will ich eine zusammenfassende Darstellung der Arbeitsmethode bei der Ausführung einer Messungsreihe geben und daran einige Notizen knüpfen über Besonderheiten bei der Messung.

Die ganze Glasapparatur wurde mit einer Wasserstrahlpumpe und Gaedes rotierender Quecksilberpumpe leergepumpt; darauf wurde die

[1]) Bei den in Kapitel 7 ausgeführten Druckmessungen wurde der Anfangsdruck mit Knudsens absolutem Manometer bestimmt; es war oft schwierig unter einen Druck von einigen dyn/qcm zu kommen.

Kokoskohle durch Erhitzen des Kohlerohres mit einem kleinen Bunsenbrenner zu dunkler Rotglut ausgeglüht. Das Auspumpen wurde durch Entladungen in einem Geislerrohr kontrolliert, das in der Nähe des Hitzdrahtmanometers angebracht war (siehe Fig. 1). Es wurde so lange gepumpt, bis die Röhre ein schwaches Röntgenlicht mit einem Induktor von etwa 10 cm Funkenlänge zeigte; darauf wurde nach der Pumpe abgeschlossen und nach dem Kohlerohr geöffnet, das inzwischen in flüssige Luft eingebracht war. Hierbei sank der Druck beträchtlich, oft so weit, dass keine Entladung im Geisslerrohr stattfand. Nachdem der Apparat so ausgepumpt und ausgetrocknet war, wurde seine Dichtigkeit und Trockenheit durch die elektrische Anordnung geprüft, nachdem das Dewargefäss mit dem entsprechenden Temperaturbad um das Hitzdrahtmanometer herum angebracht war. Dann wurde die Temperatur des Bades durch Widerstandsbestimmung des Hitzdrahtes in stromlosem Zustand gemessen. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde weiter der Vergleichswiderstand so gewählt, dass er einer bestimmten Erhitzung des Drahtes beim Stromdurchgang entsprach; diese betrug bei tiefen Temperaturen etwa 10°. Verblieb das Galvanometer ruhig, so konnte die Zugabe von Gas beginnen. Es mag jedoch bemerkt werden, dass je nach der Natur des Bades es sich als notwendig erwies, eine gewisse Zeit zu warten, ehe der Zustand stationär wurde, d. h. ehe der Widerstand des Drahtes in stromlosem Zustand konstant wurde; bei Messungen in flüssiger Luft und Sauerstoff dauerte dies etwa 1 Std., bei Kohlensäure-Äther etwas kürzere Zeit; bestand das Bad aus schmelzendem Eis, so konnte die Gaszufuhr sogleich beginnen.

Das entsprechende Gas wurde in gut getrocknetem Zustand — meistens wurde Phosphorpentoxyd verwandt — in die Pipette I gelassen bis zu einem bestimmten Druck, der auf dem Quecksilbermanometer abgelesen wurde. Als Temperatur des Gases wurde die Zimmertemperatur in Nähe der Pipette genommen. Eine oder mehrere solcher Portionen aus Pipette I wurden in den ersten Ballon eingelassen. Hieraus wurden auf dieselbe Weise eine oder mehrere Portionen mit Pipette II zur Verdünnung über den Rest des Apparates, den anderen Ballon und das Hitzdrahtmanometer, entnommen. Dadurch veränderte sich der Wärmezustand des Platindrahtes; er kühlte sich auf Grund der Wärmeleitung ab und es musste durch Regulierung des Vorlegewiderstandes mehr Strom zugeführt werden, um den festgesetzten konstanten Widerstand zu erhalten. Die entsprechende Spannungsveränderung wurde am Millivoltmeter an den Enden der Brücke ab-

gelesen. Nachdem nun so das Galvanometer wieder in Nullstellung gekommen war, konnte die nächste Portion Gas aus Pipette II eingefüllt werden, wobei dieselbe Regulierung und Einstellung wiederholt werden musste. Nach beendeter Serienmessung wurde die Temperatur des Bades kontrolliert, bzw. eine Veränderung derselben bestimmt.

Die beschriebene Methode war nicht gleich leicht in allen Fällen auszuführen. Bei Anwendung von konstantem Temperaturbad wie Eis, Kohlensäure-Äther und flüssiger Sauerstoff und Luft waren keine Schwierigkeiten vorhanden, wenn der Apparat einmal in Ordnung war. Bei Anwendung der übrigen Bäder, beim Abpumpen von flüssiger Luft und deren Kombination mit Kohlensäure-Äther waren die Messungen schwieriger ausführbar, da die Aufmerksamkeit sich zwischen der Dosierung des Gases, der Messung der Spannung und des Widerstandes sowie seine Regulierung sich teilen musste.

Es war notwendig und von Interesse festzustellen bis zu wie hohem Druck, oder richtiger bis zu welchem Werte von $\frac{\lambda}{\delta}$ (λ = mittlere Weglänge des Gases und δ = Durchmesser des Drahtes) die Proportionalität zwischen der Wärmeleitung und dem Druck — die molekularen Wärmeleitung — stattfand. Für schwere zweiatomige Gase und Argon fand ich bei 273°, dass die Proportionalität bei höherem Druck als 100 dyn/qcm [1]) aufhörte. Die mittlere freie Weglänge ist bei diesem Druck nach der Formel $p\lambda_{273} = 10$ ungefähr 0·1 cm und

$$\frac{\lambda}{\delta} = \frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}00232} = 43{\cdot}1.$$

Es zeigte sich also, dass, wenn die mittlere Weglänge etwa 40 mal so gross geworden war als der Querschnitt des Drahtes, die Proportionalität aufhörte. Knudsen [2]) fand bei derselben Temperatur für Wasserstoff und einen etwa 9·67 cm langen Wollastondraht, dessen Oberfläche zu 0·01334 qcm bestimmt war, Proportionalität bis etwa 1000 dyn/qcm. Hier war also die mittlere Weglänge nach der Formel $p\lambda_{273} = 18{\cdot}3$ gleich 0·0183, und

$$\frac{\lambda}{\delta} = \frac{0{\cdot}0183}{0{\cdot}000433} = 42{\cdot}3.$$

Die Bestimmung dieser charakteristischen Druckgrenze, die natürlich nicht scharf ist, zeigte so Übereinstimmung. Da die mittlere Weglänge für die angewandten schweren zweiatomigen Gase bei 195° abs.

[1]) Der Platzersparnis halber werden diese Messungen nicht angegeben.

[2]) Ann. d. Physik **34**, 593 (1911).

etwa 7·5 cm und bei 90° abs. etwa 3·3 cm für den Druck 1 dyn/qcm ist, so sollte also auf dieselbe Weise, vorausgesetzt dass die Druckgrenze durch denselben Wert von $\frac{\lambda}{\delta}$ wie bei $T = 273$ bestimmt ist, die Proportionalität zwischen der Wärmeleitfähigkeit und dem Druck bei diesen Temperaturen aufhören, bzw. bei etwa 75 dyn/qcm und bei 33 dyn/qcm; es zeigte sich auch, dass ich bei diesen Temperaturen diese Werte des Druckes nicht nennenswert überschreiten durfte, wenn ich die Proportionalität behalten wollte.

4. Resultate der Messungen.

Zur Orientierung sollen hier die bei den Ausrechnungen in diesem Kapitel benutzten Symbole angeführt werden:

R = Widerstand des Platindrahtes und der Zuführungsdrähte beim Stromdurchgang.

R_0 = Widerstand des Platindrahtes und der Zuführungsdrähte ohne Strom.

r = Widerstand des Platindrahtes beim Stromdurchgang.

r_0 = Widerstand des Platindrahtes ohne Strom (für $T = 273°$ ist $r_0 = 23{\cdot}13\ \Omega$).

w = Widerstand des Platindrahtes ohne Stromdurchgang, für $w = 1$ bei $T = 273°$.

T_1 = Temperatur des Bades; findet man aus w und der Tabelle S. 15.

$\Delta t = \dfrac{R - R_0}{23{\cdot}13 \cdot \dfrac{dw}{dT} \cdot 10^{-3}}$ = Unterschied zwischen der Temperatur des Bades und der mittleren Temperatur des Platindrahtes[1]).

T = Zimmertemperatur, bzw. Temperatur des Gases im Ballon II.

V = abgelesene Teilstriche auf dem Millivoltmeter.

$F_{n\,\Omega} = (n + 1{\cdot}998) \cdot 1{\cdot}001 \cdot 10^{-4} \cdot \dfrac{R}{r}$ = Umrechnungsfaktor für das Millivoltmeter.

$e = V \cdot F_{n\,\Omega}$ = Spannungsdifferenz zwischen den Enden des Platindrahtes.

---

[1]) $\frac{dw}{dT}$ ist aus der Tabelle genommen für den Mittelwert der Badtemperatur und der vermutlichen Temperatur des Hitzdrahtes (angenähert bekannt aus früheren Berechnungen).

$Q = \frac{e^2}{4{\cdot}186 \cdot r}$ = Anzahl Grammkalorien pro Sekunde vom Platindraht abgegeben durch Strahlung, innere und äussere Wärmeleitung.

$c = \frac{4A}{L}\varkappa = 1{\cdot}735 \cdot 10^{-6} \cdot \varkappa$.

Q_1 = Anzahl Grammkalorien abgegeben durch Strahlung und äussere Wärmeleitung.

$\frac{Q}{\Delta t c} = \frac{e^2}{4{\cdot}186 \cdot r \cdot \Delta t \cdot c} = \frac{e^2}{N}$. N ist unter den Messungen, der Übersicht halber, angeführt.

P = am Quecksilbermanometer abgelesener Druck in Millimetern[1].

f = Druckumrechnungsfaktor auf dyn/qcm = $5{\cdot}965 \cdot 10^{-3}$.

p = der am Quecksilbermanometer und Pipettensystem bei Zimmertemperatur bestimmte Druck in dyn/qcm[2].

p_1 = derselbe im Hitzdrahtmanometer bei Badtemperatur korrigiert für den thermischen Molekulardruck.

π = der am Quecksilbermanometer und Pipettensystem bei Zimmertemperatur bestimmte Druck, korrigiert für die Konzentrationsveränderung in Ballon II.

π_1 = derselbe, endliche Druck am Hitzdrahtmanometer bei Badtemperatur, korrigiert für den thermischen Molekulardruck.

$\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1}$ = Korrektionsfaktor zur Umrechnung von $\frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta p_1}$ auf $\frac{\Delta Q_1}{\Delta t \Delta \pi_1}$.

λ_T = die mittlere Weglänge des Gases in cm bei Zimmertemperatur und bei einem Druck von 1 dyn/qcm.

λ_{T_1} = mittlere Weglänge des Gases in cm bei der Temperatur des Bades und einem Druck von 1 dyn/qcm.

λ = Mittelwert aus den zwei letzten Werten.

D = Durchmesser des Verbindungsrohres, wo der Temperaturübergang stattfindet (= 0·73 cm).

Anmerkung: Die Temperaturen des Bades, die sich auf den Wert $p\lambda_{T_1}$ beziehen, unterscheiden sich unbedeutend von den angegebenen T_1-Werten. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde nämlich im ersten Falle aus seinen Dimensionen und im zweiten durch Widerstandsmessungen bestimmt. Der hieraus folgende Einfluss auf die Druckkorrektion ist verschwindend klein.

[1] Ich verwandte ein verkürztes *Hg*-Manometer; bei wiederholten Füllungen aus Pipette I übersteigt der Druck oft 1 Atm., ebenfalls habe ich oft eine oder mehrere Gasportionen eingefüllt, bevor die Energiemessung begann, um einen ganz stationären Zustand zu erhalten.

[2] Bei der Einstellung dieses aus Ballon I ist natürlich die hieraus folgende Druckverringerung genügend beachtet.

Stickstoff Nr. 1. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27{\cdot}00$; $R_0 = 23{\cdot}48$; $w = 1{\cdot}000$; $\Delta t = 39{\cdot}15$;

$r = 26{\cdot}65$; $r_0 = 23{\cdot}13$; $\frac{dw}{dT} = 3{\cdot}887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{20\Omega} = 2{\cdot}174 \cdot 10^{-3}$; $N = 1{\cdot}266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}01$; $p\lambda_{T_1} = 9{\cdot}57$; $p\lambda = 9{\cdot}79$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0746 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}003$; $P = 2000{\cdot}3$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
76·30	6·298	4·743	11·93	11·72	
88·11	8·401	6·643	23·83	23·55	1·61
98·28	10·45	8·523	35·70	35·37	1·59
107·45	12·47	10·39	47·54	47·19	1·58
115·60	14·45	12·23	59·35	58·98	1·56
123·22	16·42	14·07	71·13	70·75	1·57
130·33	18·37	15·89	82·88	82·50	1·55
				Mittel:	1·58

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1{\cdot}59.$$

Stickstoff Nr. 2. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27{\cdot}00$; $R_0 = 23{\cdot}48$; $w = 1{\cdot}000$; $\Delta t = 39{\cdot}15$;

$r = 26{\cdot}65$; $r_0 = 23{\cdot}13$; $\frac{dw}{dT} = 3{\cdot}887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{15\Omega} = 1{\cdot}679 \cdot 10^{-3}$; $N = 1{\cdot}266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}01$; $p\lambda_{T_1} = 9{\cdot}57$; $p\lambda = 9{\cdot}79$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0746 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}003$; $P = 1015{\cdot}7$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
72·09	2·349	2·122	16·16	15·92	
83·04	4·447	3·088	22·20	21·92	1·61
92·34	5·499	4·024	28·22	27·92	1·56
100·69	6·541	4·963	34·23	33·91	1·57
108·60	7·605	5·921	40·23	39·89	1·58
115·70	8·639	6·863	46·21	45·86	1·58
122·31	9·656	7·796	52·17	51·81	1·57
128·49	10·65	8·694	58·12	57·75	1·53
134·48	11·66	9·638	64·05	63·69	1·59
				Mittel:	1·57

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1{\cdot}58.$$

Stickstoff Nr. 3. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17{\cdot}20$; $R_0 = 16{\cdot}28$; $w = 0{\cdot}6900$; $\Delta t = 9{\cdot}93$;

$r = 16{\cdot}88$; $r_0 = 15{\cdot}96$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{4\Omega} = 5{\cdot}893 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}802 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}92$; $p\lambda_{T_1} = 7{\cdot}30$; $p\lambda = 8{\cdot}60$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0848 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 194{\cdot}7$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 1123{\cdot}9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
61·07	1·846	0·909	6·71	5·93	
81·73	3·305	2·173	13·39	12·23	2·01
97·95	4·748	3·451	20·06	18·66	1·99
111·88	6·195	4·751	26·71	25·16	2·00
124·32	7·650	6·071	33·34	31·68	2·02
135·53	9·102	7·391	39·96	38·22	2·02
145·80	10·52	8·708	46·58	44·78	2·01
				Mittel:	2·01

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2{\cdot}04.$$

Stickstoff Nr. 4. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17{\cdot}00$; $R_0 = 16{\cdot}30$; $w = 0{\cdot}6912$; $\Delta t = 7{\cdot}56$;

$r = 16{\cdot}68$; $r_0 = 15{\cdot}98$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{4\Omega} = 5{\cdot}893 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}356 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}94$; $p\lambda_{T_1} = 7{\cdot}30$; $p\lambda = 8{\cdot}61$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0848 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 195$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 886{\cdot}1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
62·65	2·578	1·549	5·28	4·62	
75·38	3·734	2·555	10·56	9·53	2·05
86·20	4·787	3·580	15·82	14·55	2·04
95·68	6·019	4·599	21·06	19·64	2·00
104·32	7·157	5·629	26·29	24·74	2·02
112·30	8·295	6·667	31·51	29·87	2·02
119·60	9·412	7·691	36·70	34·99	2·00
126·61	10·54	8·734	41·90	40·13	2·03
				Mittel:	2·02

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2{\cdot}05.$$

Stickstoff Nr. 5. Bad: Kohlensäure-Äther — flüssige Luft.

$R = 12{\cdot}70$; $R_0 = 11{\cdot}75$; $w = 0{\cdot}4946$; $\Delta t = 10{\cdot}03$;

$r = 12{\cdot}39$; $r_0 = 11{\cdot}44$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}096 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}517 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}881 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}310 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}98$; $p\lambda_{T_1} = 5{\cdot}99$; $p\lambda = 7{\cdot}98$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0915 \cdot p$;

$T = 290{\cdot}7$; $T_1 = 146{\cdot}4$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}062$; $P = 597{\cdot}9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
95·35	4·163	2·950	10·71	9·06	
105·19	5·064	3·753	14·24	12·33	2·46
114·15	5·965	4·566	17·77	15·66	2·44
122·62	6·881	5·394	21·29	19·02	2·46
					Mittel: 2·45

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2{\cdot}60.$$

Stickstoff Nr. 6. Bad: flüssiger Sauerstoff.

$R = 7{\cdot}400$; $R_0 = 6{\cdot}28$; $w = 0{\cdot}2590$; $\Delta t = 11{\cdot}47$;

$r = 7{\cdot}125$; $r_0 = 6{\cdot}005$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}223 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}818 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}8194 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}95$; $p\lambda_{T_1} = 3{\cdot}54$; $p\lambda = 6{\cdot}74$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1084 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 90{\cdot}1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}126$; $P = 799{\cdot}4$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
69·02	3·233	2·163	9·52	7·15	
82·00	4·565	3·346	14·27	11·35	2·82
93·32	5·911	4·558	18·99	15·69	2·79
103·55	7·278	5·798	23·71	20·13	2·79
112·85	8·644	7·051	28·42	24·63	2·79
121·29	9·987	8·291	33·11	29·15	2·75
129·09	11·31	9·523	37·78	33·69	2·71
136·63	12·67	10·79	42·45	38·25	2·78
					Mittel: 2·78

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}14.$$

Stickstoff Nr. 7. Bad: flüssiger Sauerstoff.

$R = 7.400$; $R_0 = 6.28$; $w = 0.2590$; $\Delta t = 11.47$;

$r = 7.125$; $r_0 = 6.005$; $\frac{dw}{dT} = 4.223 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4.818 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.8194 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.95$; $p\lambda_{T_1} = 3.54$; $p\lambda = 6.74$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1084 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 90.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.126$; $P = 804.5$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
72.81	3.600	2.486	12.59	9.83	
85.35	4.946	3.686	17.36	14.17	2.77
96.42	6.313	4.919	22.12	18.63	2.77
106.47	7.698	6.184	26.86	23.13	2.81
115.65	9.079	7.453	31.59	27.68	2.79
124.08	10.45	8.720	36.39	32.25	2.77
131.93	11.81	9.900	41.01	36.84	2.77
139.35	13.18	11.26	45.70	41.43	2.77
				Mittel:	2.78

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3.14.$$

Stickstoff Nr. 8. Bad: flüssige Luft.

$R = 6.200$; $R_0 = 5.293$; $w = 0.2171$; $\Delta t = 9.28$;

$r = 5.929$; $r_0 = 5.022$; $\frac{dw}{dT} = 4.227 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{2\Omega} = 3.827 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.5516 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.90$; $p\lambda_{T_1} = 3.14$; $p\lambda = 6.52$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1120 \cdot p$;

$T = 287$; $T_1 = 79.14$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.149$; $P = 829.9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
62.44	2.481	1.502	7.95	5.67	
78.08	3.878	2.733	12.89	9.93	2.89
91.60	5.336	4.038	17.80	14.38	2.93
103.47	6.809	5.372	22.71	18.97	2.91
114.20	8.294	6.730	27.59	23.69	2.93
124.07	9.788	8.107	32.47	28.30	2.94
132.96	11.24	9.455	37.33	33.01	2.86
141.33	12.71	10.82	42.18	37.73	2.89
				Mittel:	2.91

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2.34.$$

Stickstoff Nr. 9. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5{\cdot}600$; $R_0 = 4{\cdot}825$; $w = 0{\cdot}1968$; $\Delta t = 7{\cdot}94$;

$r = 5{\cdot}330$; $r_0 = 4{\cdot}555$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}218 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{0{\cdot}5\Omega} = 2{\cdot}380 \cdot 10^{-4}$; $F_{1\Omega} = 2{\cdot}856 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}4242 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}15$; $p\lambda_{T_1} = 2{\cdot}94$; $p\lambda = 6{\cdot}55$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1115 \cdot p$;

$T = 299$; $T_1 = 74{\cdot}7$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}163$; $P = 578{\cdot}8$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
91·35	2·668	1·666	6·90	4·73	
106·31	3·616	2·500	10·34	7·57	2·94
119·64	4·577	3·555	13·77	10·58	2·84
132·08	5·583	4·258	17·20	13·67	2·92
144·40	6·670	5·245	20·62	16·83	3·12
129·47	7·726	6·210	24·03	20·03	3·02
				Mittel:	2·97

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}45.$$

Stickstoff Nr. 10. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5{\cdot}400$; $R_0 = 4{\cdot}644$; $w = 0{\cdot}1849$; $\Delta t = 7{\cdot}76$;

$r = 5{\cdot}131$; $r_0 = 4{\cdot}375$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}213 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2{\cdot}851 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}3992 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}15$; $p\lambda_{T_1} = 2{\cdot}85$; $p\lambda = 6{\cdot}50$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1123 \cdot p$;

$T = 299$; $T_1 = 72{\cdot}7$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}170$; $P = 581{\cdot}1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
88·09	3·784	2·649	10·92	7·97	
99·17	4·797	3·552	14·37	10·99	2·99
109·51	5·851	4·503	17·80	14·09	3·07
118·56	6·854	5·413	21·23	17·26	2·87
127·24	7·899	6·368	24·66	20·47	2·98
135·36	8·936	7·319	28·07	23·70	2·95
				Mittel:	2·97

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}48.$$

Stickstoff Nr. 11. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5{\cdot}100$; $R_0 = 4{\cdot}256$; $w = 0{\cdot}1724$; $\Delta t = 8{\cdot}70$;

$r = 4{\cdot}832$; $r_0 = 3{\cdot}988$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}195 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2{\cdot}843 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}4183 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}90$; $p\lambda_{T_1} = 2{\cdot}69$; $p\lambda = 6{\cdot}30$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1159 \cdot p$;

$T = 287$; $T_1 = 69{\cdot}5$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}183$; $P = 602{\cdot}7$;

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
86·30	3·423	2·334	10·18	7·36	
99·03	4·507	3·299	13·76	10·48	3·09
110·68	5·629	4·207	17·32	13·70	3·13
121·19	6·746	5·320	20·88	16·98	3·09
131·10	7·894	6·370	24·42	20·30	3·16
140·31	9·042	7·426	27·96	23·66	3·14
				Mittel:	3·12

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}69.$$

Stickstoff Nr. 12. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4{\cdot}900$; $R_0 = 4{\cdot}124 \rightarrow 4{\cdot}11$; $w = 0{\cdot}1668 \rightarrow 0{\cdot}1664$;

$r = 4{\cdot}633$; $r_0 = 3{\cdot}857 \rightarrow 3{\cdot}844$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 8{\cdot}01 \rightarrow 8{\cdot}14$; $F_{1\Omega} = 2{\cdot}837 \cdot 10^{-4}$; $c = 2{\cdot}377 \cdot 10^{-7}$;

$N_{1 \rightarrow 7} \cdot 10^4 = 0{\cdot}3692 \rightarrow 0{\cdot}3752$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}94$; $p\lambda_{T_1} = 2{\cdot}62$; $p\lambda = 6{\cdot}28$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1163 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 68{\cdot}17 \rightarrow 68{\cdot}04$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}190$; $P = 578{\cdot}6$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+5)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
86·28	3·858	2·719	11·93	8·81	
97·52	4·916	3·663	15·38	11·87	3·09
107·47	5·952	4·599	18·82	15·00	2·99
116·72	7·000	5·550	22·26	18·20	2·97
125·43	8·065	6·527	25·69	21·43	3·03
133·60	9·123	7·499	29·10	24·67	3·00
141·29	10·17	8·464	32·51	27·91	2·98
				Mittel:	3·01

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}58.$$

Stickstoff Nr. 13. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.900$; $R_0 = 4.123$; $w = 0.1667$; $\Delta t = 8.02$;

$r = 4.533$; $r_0 = 3.856$; $\frac{dw}{dT} = 4.19 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{0.5\Omega} = 2.313 \cdot 10^{-4}$; $F_{1\Omega} = 2.776 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.3617 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.95$; $p\lambda_{T_1} = 2.62$; $p\lambda = 6.29$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1161 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 68.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.190$; $P = 583.0$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
90.77	2.898	1.873	9.94	7.10	
105.50	3.913	2.769	13.40	10.10	3.11
118.80	4.963	3.706	16.85	13.19	3.03
131.00	6.035	4.675	20.29	16.35	3.07
142.35	7.124	5.664	23.72	19.56	3.08
152.62	8.189	6.641	27.14	22.80	3.02
135.32	9.273	7.637	30.55	26.05	3.07
				Mittel:	3.06

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3.64.$$

Stickstoff Nr. 14. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.700$; $R_0 = 4.021$; $w = 0.1580$; $\Delta t = 7.00$.

$r = 4.434$; $r_0 = 3.655$; $\frac{dw}{dT} = 4.17 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{0.5\Omega} = 2.359 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.3274 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.95$; $p\lambda_{T_1} = 2.58$; $p\lambda = 6.27$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1168 \cdot p$.

$T = 290$; $T_1 = 66.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.194$; $P = 582.8$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+2)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
89.92	3.266	2.196	9.94	6.25	
102.81	4.271	3.088	12.40	9.19	3.20
114.56	5.301	4.012	15.85	12.26	3.19
125.38	6.354	4.963	19.29	15.40	3.22
135.27	7.392	5.909	22.72	18.59	3.14
144.61	8.445	6.877	26.14	21.81	3.20
				Mittel:	3.20

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3.82.$$

Stickstoff Nr. 15. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.400$; $R_0 = 3.747 \to 3.717$; $w = 0.1506 \to 0.1492$;

$r = 4.135$; $r_0 = 3.482 \to 3.452$; $\frac{dw}{dT} = 4.14 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 6.82 \to 7.13$; $F_{0\Omega} = 1.878 \cdot 10^{-4}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$N_{1 \to 6} \cdot 10^4 = 0.2806 \to 0.2933$; $p\lambda_T = 9.95$; $p\lambda_{T_1} = 2.45$;

$p\lambda = 6.20$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1178 \cdot p$; $T = 290$; $T_1 = 64.1$;

$\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.213$; $P = 493.9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
90.52	2.448	1.478	9.88	6.97	
105.51	3.295	2.222	12.81	9.48	2.97
119.18	4.160	2.988	15.73	12.07	2.96
132.00	5.068	3.803	18.65	14.73	3.07
143.86	5.969	4.616	21.55	17.42	3.02
154.82	6.853	5.417	24.45	20.13	2.96
				Mittel:	3.00

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3.64.$$

Sauerstoff Nr. 1. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27.00$; $R_0 = 23.48$; $w = 1.000$; $\Delta t = 39.15$;

$r = 26.65$; $r_0 = 23.13$; $\frac{dw}{dT} = 3.887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{15\Omega} = 1.679 \cdot 10^{-3}$; $N = 1.266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 10.83$; $p\lambda_{T_1} = 10.25$; $p\lambda = 10.54$; $\frac{D}{\lambda} = 0.0693 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.003$; $P = 1014.6$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
77.56	3.879	2.587	6.05	5.90	
87.48	4.939	3.526	12.09	11.87	1.57
96.19	5.968	4.444	18.11	17.84	1.54
104.30	7.017	5.391	24.11	23.81	1.59
111.59	8.036	6.315	30.10	29.77	1.55
118.30	9.024	7.216	36.07	35.72	1.51
124.71	10.04	8.143	42.02	41.66	1.56
				Mittel:	1.55

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1.56.$$

Sauerstoff Nr. 2. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27{\cdot}00$; $R_0 = 23{\cdot}48$; $w = 1{\cdot}000$; $\Delta t = 39{\cdot}19$;

$r = 26{\cdot}65$; $r_0 = 22{\cdot}13$; $\frac{dw}{dT} = 3{\cdot}887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{15\Omega} = 1{\cdot}679 \cdot 10^{-3}$; $F_{35\Omega} = 3{\cdot}656 \cdot 10^{-3}$; $N = 1{\cdot}266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}83$; $p\lambda_{T_1} = 10{\cdot}25$; $p\lambda = 10{\cdot}54$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0693 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}003$; $P = 1600{\cdot}5$ und $3735{\cdot}0$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
76·40	3·766	2·489	9·55	9·37	
91·85	5·440	3·975	19·07	18·81	1·57
104·61	7·057	5·426	28·56	28·24	1·54
116·04	8·685	6·906	38·02	37·67	1·57
126·10	10·26	8·346	47·45	47·08	1·53
135·48	11·85	9·812	56·85	56·46	1·57
144·20	13·41	11·27	66·22	65·82	1·56

Mittel: 1·56

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1{\cdot}57.$$

Sauerstoff Nr. 3. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27{\cdot}00$; $R_0 = 23{\cdot}48$; $w = 1{\cdot}000$; $\Delta t = 39{\cdot}15$;

$r = 26{\cdot}65$; $r_0 = 23{\cdot}13$; $\frac{dw}{dT} = 3{\cdot}887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{15\Omega} = 1{\cdot}679 \cdot 10^{-3}$; $F_{25\Omega} = 2{\cdot}668 \cdot 10^{-3}$; $N = 1{\cdot}266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}83$; $p\lambda_{T_1} = 10{\cdot}25$; $p\lambda = 10{\cdot}54$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0693 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}003$; $P = 2338{\cdot}1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
98·76	6·29	4·734	13·96	13·72	
116·04	8·69	6·906	27·88	27·57	1·57
130·91	11·06	9·082	41·76	41·40	1·57
144·02	13·38	11·23	55·60	55·21	1·56
98·18	15·69	13·39	69·40	69·00	1·57
104·96	17·94	15·49	83·16	82·74	1·53

Mittel: 1·56

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1{\cdot}57.$$

Sauerstoff Nr. 4. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17{\cdot}00$; $R_0 = 16{\cdot}28$; $w = 0{\cdot}6900$; $\Delta t = 7{\cdot}78$;

$r = 16{\cdot}68$; $r_0 = 15{\cdot}96$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}911 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}395 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}78$; $p\lambda_{T_1} = 7{\cdot}80$; $p\lambda = 9{\cdot}29$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0786 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 194{\cdot}7$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 1126{\cdot}8$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
57·25	1·456	0·577	13·39	12·29	
80·11	2·850	1·777	20·06	18·58	1·91
97·45	4·217	2·981	26·71	25·05	1·86
112·19	5·591	4·212	33·34	31·56	1·89
125·24	6·964	5·452	39·96	38·09	1·90
137·06	8·343	6·713	46·58	44·63	1·93
147·79	9·699	7·958	53·18	51·18	1·90
				Mittel:	1·90

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1{\cdot}93.$$

Sauerstoff Nr. 5. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17{\cdot}00$; $R_0 = 16{\cdot}30$; $w = 0{\cdot}6909$; $\Delta t = 7{\cdot}56$;

$r = 16{\cdot}68$; $r_0 = 15{\cdot}98$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}911 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}356 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}73$; $p\lambda_{T_1} = 7{\cdot}80$; $p\lambda = 9{\cdot}26$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0788 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 195$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 932{\cdot}2$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
82·86	3·14	2·028	5·56	4·86	
96·62	4·27	3·025	11·11	10·00	1·94
108·79	5·40	4·045	16·64	15·29	1·96
119·65	6·54	5·069	22·15	20·62	1·94
129·66	7·68	6·107	27·65	25·99	1·95
138·95	8·82	7·149	33·13	31·38	1·95
147·53	9·94	8·182	38·60	36·78	1·93
				Mittel:	1·95

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 1{\cdot}98.$$

Sauerstoff Nr. 6. Bad: Kohlensäure-Ather — flüssige Luft.

$R = 13{\cdot}80$; $R_0 = 12{\cdot}76$; $w = 0{\cdot}5456$; $\Delta t = 11{\cdot}03$;

$r = 13{\cdot}49$; $r_0 = 12{\cdot}62$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}517 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}891 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}568 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}75$; $p\lambda_{T_1} = 6{\cdot}41$; $p\lambda = 8{\cdot}58$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0851 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 157{\cdot}1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}051$; $P = 614{\cdot}0$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
93·86	3·383	2·258	10·96	9·38	
105·28	4·256	3·033	14·59	12·76	2·29
115·29	5·104	3·791	18·21	16·19	2·21
124·29	5·933	4·536	21·82	19·65	2·16
133·08	6·803	5·323	25·42	23·13	2·26
					Mittel: 2·23

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2{\cdot}34.$$

Sauerstoff Nr. 7. Bad: flüssiger Sauerstoff.

$R = 7{\cdot}400$; $R_0 = 6{\cdot}280$; $w = 0{\cdot}2590$; $\Delta t = 11{\cdot}47$;

$r = 7{\cdot}125$; $r_0 = 6{\cdot}005$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}223 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}814 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}8194 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}78$; $p\lambda_{T_1} = 3{\cdot}74$; $p\lambda = 7{\cdot}26$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1006 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 90{\cdot}1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}126$; $P = 930{\cdot}9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
77·47	4·067	2·900	14·09	11·07	
90·39	5·295	4·218	19·62	16·12	2·61
101·93	7·041	5·583	25·14	21·30	2·64
112·28	8·543	6·960	30·65	26·56	2·62
121·76	10·05	8·347	36·15	31·87	2·61
130·49	11·54	9·731	41·64	37·21	2·59
138·70	13·04	11·12	47·12	42·57	2·59
					Mittel: 2·61

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2{\cdot}94.$$

Sauerstoff Nr. 8. Bad: flüssiger Sauerstoff.

$R = 7.400$; $R_0 = 6.280$; $w = 0.2590$; $\Delta t = 11.47$;

$r = 7.125$; $r_0 = 6.005$; $\frac{dw}{dT} = 4.223 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4.814 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.8194 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10.73$; $p\lambda_{T_1} = 3.74$; $p\lambda = 7.24$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1009 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 90.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.126$; $P = 858.6$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
71.75	3.514	2.388	13.23	10.32	
84.51	4.840	3.590	18.32	14.94	2.60
95.69	6.206	4.824	23.40	19.68	2.60
105.75	7.580	6.076	28.47	24.50	2.60
115.05	8.972	7.353	33.52	29.36	2.63
123.55	10.35	8.622	38.56	34.24	2.60
131.33	11.69	9.870	43.58	39.13	2.57
138.83	13.12	11.15	48.59	44.03	2.61
				Mittel:	2.60

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 2.93.$$

Sauerstoff Nr. 9. Bad: flüssige Luft.

$R = 6.200$; $R_0 = 5.49 \rightarrow 5.51$; $w = 0.2256 \rightarrow 0.2265$;

$r = 5.929$; $r_0 = 5.219 \rightarrow 5.239$; $\frac{dw}{dT} = 4.230 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 7.26 \rightarrow 7.05$; $F_{2\Omega} = 3.826 \cdot 10^{-4}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-3}$;

$N_{1 \rightarrow 8} \cdot 10^4 = 0.4315 \rightarrow 0.4191$;

$p\lambda_T = 10.78$; $p\lambda_{T_1} = 3.43$; $p\lambda = 7.15$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1021 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 82.0 \rightarrow 82.2$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.141$; $P = 1331.2$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
60.00	2.927	1.892	10.94	8.16	
79.38	5.142	3.862	18.86	15.26	2.78
94.94	7.384	5.894	26.75	22.66	2.75
108.45	9.673	8.002	34.59	30.17	2.81
120.13	11.92	10.09	42.40	37.75	2.76
130.63	14.16	12.18	49.18	44.37	2.74
				Mittel:	2.77

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3.16.$$

Sauerstoff Nr. 10. Bad: flüssige Luft.

$R = 6{\cdot}200$; $R_0 = 5{\cdot}375$; $w = 0{\cdot}2207$; $\Delta t = 8{\cdot}43$;

$r = 5{\cdot}929$; $r_0 = 5{\cdot}104$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}230 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{2\Omega} = 3{\cdot}826 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}5011 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}81$; $p\lambda_{T_1} = 3{\cdot}39$; $p\lambda = 7{\cdot}10$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1029 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 80{\cdot}8$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}145$; $P = 903{\cdot}9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
74·36	3·870	2·726	14·77	11·46	
87·69	5·382	4·079	20·13	16·34	2·77
99·06	6·864	5·422	25·48	21·35	2·70
109·54	8·395	6·823	30·81	26·43	2·76
119·13	9·934	8·241	36·13	31·55	2·77
					Mittel: 2·75

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}15.$$

Sauerstoff Nr. 11. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5{\cdot}600$; $R_0 = 4{\cdot}827 \to 4{\cdot}790$; $w = 0{\cdot}1970 \to 0{\cdot}1955$;

$r = 5{\cdot}33$; $r_0 = 4{\cdot}558 \to 4{\cdot}521$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}219 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 7{\cdot}92 \to 8{\cdot}30$; $c = 2{\cdot}395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2{\cdot}380 \cdot 10^{-4}$; $F_{0{\cdot}5\Omega} = 2{\cdot}856 \cdot 10^{-4}$; $N_{1\to 7} \cdot 10^4 = 0{\cdot}4232 \to 0{\cdot}4435$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}73$; $p\lambda_{T_1} = 3{\cdot}12$; $p\lambda = 6{\cdot}92$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1055 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 75{\cdot}36 \to 74{\cdot}98$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}161$; $P = 580{\cdot}2$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
91·52	2·685	1·681	10·91	7·96	
106·67	3·621	2·505	14·36	10·97	2·74
120·66	4·596	3·372	17·79	14·04	2·82
133·36	5·566	4·246	21·22	17·21	2·76
144·84	6·514	5·104	24·63	20·40	2·69
129·81	7·477	5·980	28·04	23·62	2·72
138·31	8·430	6·855	31·44	26·87	2·69
					Mittel: 2·74

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1} = 3{\cdot}18.$$

Sauerstoff Nr. 12. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5.100$; $R_0 = 4.256$; $w = 0.1725$; $\Delta t = 8.69$;

$r = 4.832$; $r_0 = 3.988$; $\frac{dw}{dT} = 4.20 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2.842 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.4210\,10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10.75$; $p\lambda_{T_1} = 2.94$; $p\lambda = 6.84$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1067 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 69.5$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.183$; $P = 608.0$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
82.45	3.123	2.064	9.24	6.44	
94.85	4.136	2.963	12.85	9.51	2.93
106.11	5.176	3.892	16.45	12.69	2.92
116.42	6.232	4.847	20.04	15.96	2.92
125.92	7.290	5.810	23.61	19.28	2.90
134.81	8.354	6.785	27.18	22.63	2.91
143.17	9.424	7.772	30.74	26.01	2.92
				Mittel:	2.92

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 3.48.$$

Sauerstoff Nr. 13. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.900$; $R_0 = 4.114$; $w = 0.1663$; $\Delta t = 8.11$;

$r = 4.634$; $r_0 = 3.848$; $\frac{dw}{dT} = 4.19 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2.837 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.3740 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10.81$; $p\lambda_{T_1} = 2.88$; $p\lambda = 6.85$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1066 \cdot p$;

$T = 291$; $T_1 = 68.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.190$; $P = 581.7$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
95.31	4.647	3.423	14.38	10.79	
105.61	5.705	4.376	17.82	13.87	3.09
115.00	6.770	5.341	21.26	17.02	3.06
123.47	7.799	6.282	24.69	20.21	2.95
131.69	8.873	7.269	28.10	23.43	3.07
139.50	9.960	8.272	31.51	26.67	3.10
				Mittel:	3.05

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 3.63.$$

Sauerstoff Nr. 14. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.700$; $R_0 = 3.997 \rightarrow 3.970$; $w = 0.1614 \rightarrow 0.1602$;

$r = 4.435$; $r_0 = 3.723 \rightarrow 3.705$; $\frac{dw}{dT} = 4.18 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 7.27 \rightarrow 7.55$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$; $F_{0.5\,\Omega} = 2.359 \cdot 10^{-4}$;

$N_{1 \rightarrow 5} \cdot 10^4 = 0.3208 \rightarrow 0.3307$;

$p\lambda_T = 10.78$; $p\lambda_{T_1} = 2.83$; $p\lambda = 6.80$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1074 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 66.87 \rightarrow 66.59$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.192$; $P = 582.5$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+5)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
92.68	3.537	2.436	11.94	8.66	
105.31	4.538	3.325	15.40	11.68	2.95
116.38	5.500	4.193	18.85	14.79	2.80
126.91	6.494	5.092	22.29	17.96	2.86
137.08	7.511	6.018	25.72	21.16	2.89
					Mittel: 2.88

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3.45.$$

Sauerstoff Nr. 15. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.400$; $R_0 = 3.768 \rightarrow 3.758$; $w = 0.1515 \rightarrow 0.1510$;

$r = 4.135$; $r_0 = 3.503 \rightarrow 3.493$; $\frac{dw}{dT} = 4.18 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 6.54 \rightarrow 6.64$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$; $F_{0\,\Omega} = 1.880 \cdot 10^{-4}$;

$N_{1 \rightarrow 4} \cdot 10^4 = 0.2700 \rightarrow 0.2724$;

$p\lambda_T = 10.73$; $p\lambda_{T_1} = 2.72$; $p\lambda = 6.72$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1087 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 64.48 \rightarrow 64.38$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.194$; $P = 493.8$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
107.11	3.570	2.465	12.81	9.37	
119.18	4.409	3.211	15.73	11.93	2.91
130.95	5.305	4.015	18.65	14.56	3.06
141.87	6.206	4.828	21.55	17.23	3.05
					Mittel: 3.01

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3.59.$$

Kohlenoxyd Nr. 1. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27.00$; $R_0 = 23.48$; $w = 1.000$; $\Delta t = 39.15$;

$r = 26.65$; $r_0 = 23.13$; $\frac{dw}{dT} = 3.887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{15\Omega} = 1.679 \cdot 10^{-3}$; $N = 1.266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 9.98$; $p\lambda_{T_1} = 9.54$; $p\lambda = 9.76$; $\frac{D}{\lambda} = 0.0748 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.003$; $P = 1074.9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
74.31	3.566	2.312	6.41	6.27	
85.90	4.757	3.363	12.81	12.60	1.66
95.82	5.924	4.403	19.19	18.93	1.64
104.74	7.080	5.449	25.55	25.26	1.65
112.90	8.227	6.489	31.89	31.58	1.65
120.39	9.346	7.512	38.22	37.89	1.62
127.42	10.47	8.543	44.53	44.19	1.64
				Mittel:	1.64

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 1.65.$$

Kohlenoxyd Nr. 2. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 25.00$; $R_0 = 23.48$; $w = 0.1000$; $\Delta t = 16.87$;

$r = 24.65$; $r_0 = 23.13$; $\frac{dw}{dT} = 3.887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{7\Omega} = 8.890 \cdot 10^{-4}$; $N = 5.043 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.98$; $p\lambda_{T_1} = 9.54$; $p\lambda = 9.76$; $\frac{D}{\lambda} = 0.748 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.003$; $P = 991.7$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
89.87	3.667	2.401	5.92	5.78	
102.71	4.789	3.392	11.82	11.62	1.68
114.01	5.907	4.392	17.70	17.45	1.70
124.10	6.990	5.368	23.57	23.28	1.70
133.32	8.065	6.342	29.43	29.11	1.68
141.91	9.152	7.332	35.27	34.93	1.67
149.91	10.21	8.303	41.09	40.75	1.67
				Mittel:	1.68

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 1.69.$$

Kohlenoxyd Nr. 3. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17.00$; $R_0 = 16.264$; $w = 0.6893$; $\Delta t = 7.95$;

$r = 16.68$; $r_0 = 15.944$; $\frac{dw}{dT} = 4.004 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{4\Omega} = 5.890 \cdot 10^{-4}$; $N = 1.425 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.91$; $p\lambda_{T_1} = 7.28$; $p\lambda = 8.59$; $\frac{D}{\lambda} = 0.0850 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 194.5$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.015$; $P = 720.1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
70.84	3.105	2.000	15.90	14.64	
80.70	4.070	2.856	20.04	18.65	2.14
89.52	5.010	3.690	24.20	22.71	2.05
97.56	5.950	4.535	28.37	26.80	2.07
104.94	6.885	5.380	32.54	30.90	2.06
111.73	7.804	6.217	36.71	35.01	2.04
118.23	8.741	7.077	40.88	39.14	2.08
124.31	9.661	7.922	45.05	43.27	2.05
				Mittel:	2.07

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 2.10.$$

Kohlenoxyd Nr. 4. Bad: flüssiger Sauerstoff.

$R = 7.400$; $R_0 = 6.280$; $w = 0.2590$; $\Delta t = 11.47$;

$r = 7.125$; $r_0 = 6.005$; $\frac{dw}{dT} = 4.223 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4.818 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.8194 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.92$; $p\lambda_{T_1} = 3.53$; $p\lambda = 6.73$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1085 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 90.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.126$; $P = 877.2$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
76.65	3.988	2.831	13.45	10.61	
89.88	5.482	4.170	18.65	15.37	2.81
101.61	7.010	5.554	23.84	20.26	2.83
112.22	8.550	6.965	29.02	25.21	2.85
121.76	10.06	8.359	34.18	30.19	2.80
130.63	11.58	9.772	39.33	35.19	2.82
				Mittel:	2.82

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 3.18.$$

Kohlenoxyd Nr. 5. Bad: flüssige Luft.

$R = 6.200$; $R_0 = 5.560 \rightarrow 5.565$; $w = 0.2287 \rightarrow 0.2288$;

$r = 5.929$; $r_0 = 5.289 \rightarrow 5.294$; $\frac{dw}{dT} = 4.228 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 6.55 \rightarrow 6.49$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$; $F_{1\Omega} = 2.870 \cdot 10^{-4}$;

$F_{2\Omega} = 3.828 \cdot 10^{-4}$; $N_{1 \rightarrow 7} \cdot 10^4 = 0.3893 \rightarrow 0.3663$;

$p\lambda_T = 9.92$; $p\lambda_{T_1} = 3.24$; $p\lambda = 6.58$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1109 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 82.8$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.140$; $P = 745.1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
88.79	3.995	2.836	13.28	10.85	
102.49	5.329	4.031	17.67	14.88	2.97
114.68	6.680	5.255	22.06	18.99	2.98
125.67	8.035	6.493	26.43	23.15	2.98
135.59	9.362	7.714	30.80	27.35	2.91
144.43	10.64	8.895	35.15	31.58	2.79
114.67	11.95	10.11	39.48	35.81	2.88
					Mittel: 2.97

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 3.39.$$

Kohlenoxyd Nr. 6. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5.400$; $R_0 = 4.490 \rightarrow 4.426$; $w = 0.1825 \rightarrow 0.1794$;

$r = 5.131$; $r_0 = 4.221 \rightarrow 4.157$; $\frac{dw}{dT} = 4.210 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 9.35 \rightarrow 10.00$; $c = 2.377 \cdot 10^{-3}$; $F_{0,5\Omega} = 2.374 \cdot 10^{-4}$;

$F_{1.5\Omega} = 3.327 \cdot 10^{-4}$; $N_{1 \rightarrow 6} \cdot 10^4 = 0.4773 \rightarrow 0.5105$.

$p\lambda_T = 9.89$; $p\lambda_{T_1} = 2.79$; $p\lambda = 6.34$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1152 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 71.91 \rightarrow 71.56$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.174$; $P = 584.5$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
118.61	3.955	2.807	10.97	8.08	
134.36	5.006	3.744	14.43	11.12	3.08
148.71	6.047	4.685	17.89	14.26	3.00
115.91	7.110	5.653	21.35	17.48	3.01
124.62	8.110	6.568	24.79	20.72	2.83
132.96	9.113	7.490	28.22	23.97	2.84
					Mittel: 2.95

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 3.46.$$

Kohlenoxyd Nr. 7. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 5{\cdot}100$; $R_0 = 4{\cdot}274$; $w = 0{\cdot}1732$; $\Delta t = 8{\cdot}50$;

$r = 4{\cdot}832$; $r_0 = 4{\cdot}006$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}20 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2{\cdot}843 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}4832 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}89$; $p\lambda_{T_1} = 2{\cdot}70$; $p\lambda = 6{\cdot}30$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1159 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 68{\cdot}7$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}182$; $P = 526{\cdot}9$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
87·45	3·594	2·486	9·28	6·60	
98·41	4·554	3·342	12·40	9·28	3·19
108·38	5·524	4·214	15·52	12·06	3·14
117·65	6·508	5·103	18·63	14·89	3·14
126·30	7·504	6·011	21·73	17·77	3·15
134·41	8·493	6·919	24·82	20·68	3·12
142·06	9·487	7·835	27·90	23·61	3·13
				Mittel:	3·14

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3{\cdot}71.$$

Kohlenoxyd Nr. 8. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4{\cdot}900$; $R_0 = 4{\cdot}118$; $w = 0{\cdot}1665$; $\Delta t = 8{\cdot}07$;

$r = 4{\cdot}633$; $r_0 = 3{\cdot}851$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{1\Omega} = 2{\cdot}837 \cdot 10^{-4}$; $N = 0{\cdot}3720 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9{\cdot}89$; $p\lambda_{T_1} = 2{\cdot}62$; $p\lambda = 6{\cdot}26$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}1167 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 68{\cdot}1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}191$; $P = 582{\cdot}0$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+3)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
83·33	3·573	2·467	9·93	7·11	
94·86	4·628	3·406	13·38	10·10	3·14
105·28	5·702	4·374	16·82	13·19	3·13
115·06	6·808	5·377	20·26	16·36	3·16
124·00	7·913	6·387	23·69	19·57	3·15
132·59	9·044	7·428	27·10	22·80	3·22
140·49	10·16	8·455	30·51	26·04	3·17
				Mittel:	3·16

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3{\cdot}76.$$

Kohlenoxyd Nr. 9. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.900$; $R_0 = 4.100$; $w = 0.1658$; $\Delta t = 8.26$;

$r = 4.634$; $r_0 = 3.834$; $\frac{dw}{dT} = 4.19 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{0.5\Omega} = 2.364 \cdot 10^{-4}$; $F_{1\Omega} = 2.837 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.3809 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.91$; $p\lambda_{T_1} = 2.61$; $p\lambda = 6.26$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1166 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 67.93$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.190$; $P = 584.7$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
91.67	2.931	1.902		7.95	
106.61	3.965	2.814	14.38	10.97	3.02
120.10	5.032	3.768	17.82	14.08	3.07
132.48	6.123	4.754	21.26	17.26	3.10
143.78	7.209	5.743	24.69	20.48	3.07
128.27	8.265	6.710	28.10	23.73	2.98
136.40	9.351	7.710	31.51	26.99	3.07
					Mittel: 3.05

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3.63.$$

Kohlenoxyd Nr. 10. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.700$; $R_0 = 4.022$; $w = 0.1624$; $\Delta t = 7.01$;

$r = 4.434$; $r_0 = 3.756$; $\frac{dw}{dT} = 4.18 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{0.5\Omega} = 2.359 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.3093 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.91$; $p\lambda_{T_1} = 2.58$; $p\lambda = 6.25$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1168 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 67.11$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.191$; $P = 580.2$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+2)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
95.12	3.872	2.734	8.91	6.23	
107.31	4.925	3.672	12.36	9.17	3.19
118.35	5.992	4.638	15.79	12.22	3.17
128.70	7.086	5.629	19.22	15.35	3.17
138.33	8.186	6.639	22.64	18.53	3.18
147.19	9.263	7.630	26.05	21.75	3.08
					Mittel: 3.16

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3.76.$$

Kohlenoxyd Nr. 11. Bad: abgepumpte flüssige Luft.

$R = 4.400$; $R_0 = 3.675$; $w = 0.1475$; $\Delta t = 7.57$;

$r = 4.136$; $r_0 = 3.411$; $\frac{dw}{dT} = 4.14 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.377 \cdot 10^{-7}$;

$F_{0.2\Omega} = 2.068 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.3115 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 9.86$; $p\lambda_{T_1} = 2.47$; $p\lambda = 6.17$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1184 \cdot p$;

$T = 287$; $T_1 = 63.54$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.206$; $P = 494.8$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+7)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
95.71	2.988	1.951	11.44	8.33	
108.79	3.865	2.726	14.11	10.67	3.31
120.87	4.771	3.535	16.86	13.14	3.32
132.19	5.705	4.376	19.66	15.71	3.27
142.78	6.655	5.239	22.48	18.34	3.28
152.30	7.573	6.071	25.32	21.00	3.13
					Mittel: 3.26

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 3.93.$$

Argon Nr. 1. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27.00$; $R_0 = 23.48$; $w = 1.000$; $\Delta t = 39.15$;

$r = 26.65$; $r_0 = 23.13$; $\frac{dw}{dT} = 3.887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{12\Omega} = 1.383 \cdot 10^{-3}$; $N = 1.266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 10.68$; $p\lambda_{T_1} = 10.08$; $p\lambda = 10.38$; $\frac{D}{\lambda} = 0.0704 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 237$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.003$; $P = 1099.1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
87.70	3.366	2.138	6.53	6.38	
96.64	4.091	2.775	13.04	12.82	0.988
104.82	4.892	3.413	19.54	19.26	0.991
112.40	5.532	4.056	26.01	25.70	0.998
119.29	6.231	4.682	32.47	32.14	0.972
125.82	6.930	5.313	38.92	38.57	0.982
132.03	7.631	5.945	45.34	44.98	0.986
					Mittel: 0.987

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 0.990.$$

Argon Nr. 2. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17{\cdot}000$; $R_0 = 16{\cdot}262$; $w = 0{\cdot}6892$; $\Delta t = 7{\cdot}98$;

$r = 16{\cdot}68$; $r_0 = 15{\cdot}942$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}000 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{2\Omega} = 3{\cdot}928 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}431 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}51$; $p\lambda_{T_1} = 7{\cdot}55$; $p\lambda = 9{\cdot}03$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0809 \cdot p$;

$T = 287$; $T_1 = 194{\cdot}5$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 764{\cdot}5$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
94·11	2·453	1·433	4·56	3·96	
104·45	3·020	1·926	9·11	8·15	1·17
114·20	3·611	2·445	13·64	12·44	1·20
122·78	4·176	2·945	18·16	16·79	1·15
131·41	4·784	3·487	22·67	21·17	1·24
139·08	5·411	4·001	27·17	25·57	1·17
146·46	5·935	4·527	31·65	29·98	1·19
					Mittel: 1·19

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 1{\cdot}21.$$

Argon Nr. 3. Bad: Kohlensäure-Äther.

$R = 17{\cdot}200$; $R_0 = 16{\cdot}270$; $w = 0{\cdot}6896$; $\Delta t = 10{\cdot}05$;

$r = 16{\cdot}880$; $r_0 = 15{\cdot}950$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}000 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{3\Omega} = 4{\cdot}911 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}824 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10{\cdot}51$; $p\lambda_{T_1} = 7{\cdot}55$; $p\lambda = 9{\cdot}03$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0809 \cdot p$;

$T = 287$; $T_1 = 194{\cdot}6$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 1169{\cdot}3$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
71·68	1·744	0·8243	6·98	6·17	
87·85	2·619	1·577	13·94	12·73	1·15
101·45	3·495	2·342	20·88	19·43	1·14
113·54	4·378	3·125	27·80	26·19	1·16
124·47	5·262	3·914	34·70	32·98	1·16
134·47	6·140	4·707	41·58	39·77	1·17
143·82	7·023	5·506	48·44	46·57	1·17
					Mittel: 1·16

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 1{\cdot}18.$$

Argon Nr. 4. Bad: flüssiger Sauerstoff.

$R = 7.400$; $R_0 = 6.280$; $w = 0.2590$; $\Delta t = 11.47$;

$r = 7.125$; $r_0 = 6.005$; $\frac{dw}{dT} = 4.233 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{2\Omega} = 3.852 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.8194 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10.56$; $p\lambda_{T_1} = 3.51$; $p\lambda = 7.04$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1037 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 90.1$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.126$; $P = 917.1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
72.67	2.291	1.339	9.47	7.06	
85.32	3.159	2.096	14.93	11.89	1.57
96.49	4.040	2.876	20.37	16.90	1.56
106.70	4.938	3.679	25.79	22.02	1.57
116.00	5.837	4.491	31.21	27.21	1.57
124.64	6.740	5.307	36.60	32.42	1.57
132.77	7.640	6.131	41.98	37.66	1.57
140.26	8.536	6.953	47.36	42.93	1.56
				Mittel:	1.57

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 1.77.$$

Argon Nr. 5. Bad: flüssige Luft.

$R = 6.200$; $R_0 = 5.532$; $w = 0.2275$; $\Delta t = 6.83$;

$r = 5.929$; $r_0 = 5.261$; $\frac{dw}{dT} = 4.288 \cdot 10^{-3}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$F_{2\Omega} = 3.826 \cdot 10^{-4}$; $N = 0.4060 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 10.56$; $p\lambda_{T_1} = 3.18$; $p\lambda = 6.87$; $\frac{D}{\lambda} = 0.1063 \cdot p$;

$T = 288$; $T_1 = 82.46$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.140$; $P = 745.2$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
65.74	3.731	2.603	13.30	10.26	
72.03	4.481	3.269	17.71	14.26	1.67
78.09	5.267	3.979	22.11	18.35	1.73
83.61	6.035	4.670	26.49	22.49	1.68
88.73	6.802	5.365	30.86	26.67	1.66
93.52	7.551	6.052	35.22	30.87	1.64
98.06	8.306	6.742	39.56	35.07	1.65
				Mittel:	1.67

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 1.91.$$

Wasserstoff Nr. 1. Bad: schmelzendes Eis.

$R = 27{\cdot}00$; $R_0 = 23{\cdot}48$; $w = 1{\cdot}000$; $\Delta t = 39{\cdot}15$;

$r = 26{\cdot}65$; $r_0 = 23{\cdot}13$; $\frac{dw}{dT} = 3{\cdot}887 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}897 \cdot 10^{-7}$;

$F_{20\Omega} = 2{\cdot}174 \cdot 10^{-3}$; $N = 1{\cdot}266 \cdot 10^{-3}$;

$p\lambda_T = 19{\cdot}00$; $p\lambda_{T_1} = 18{\cdot}13$; $p\lambda = 18{\cdot}56$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0393 \cdot p$;

$T = 292$; $T_1 = 273$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}003$; $P = 1576{\cdot}1$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	p	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
70·59	5·391	3·93	9·40	9·17	
85·10	7·834	6·13	18·78	18·42	2·38
97·11	10·20	8·29	28·14	27·69	2·33
107·71	12·55	10·46	37·48	36·97	2·34
117·19	14·86	12·61	46·80	46·25	2·32
126·01	17·18	14·78	56·10	55·53	2·34
134·28	19·49	16·95	65·38	64·81	2·34
				Mittel:	2·34

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 2{\cdot}35.$$

Wasserstoff Nr. 2. Bad: Kohlensäureäther.

$R = 17{\cdot}200$; $R_0 = 16{\cdot}274$; $w = 0{\cdot}6896$; $\Delta t = 10{\cdot}01$;

$r = 16{\cdot}880$; $r_0 = 15{\cdot}954$; $\frac{dw}{dT} = 4{\cdot}000 \cdot 10^{-3}$; $c = 2{\cdot}568 \cdot 10^{-7}$;

$F_{5\Omega} = 6{\cdot}873 \cdot 10^{-4}$; $F_{7\Omega} = 8{\cdot}840 \cdot 10^{-4}$; $N = 1{\cdot}816 \cdot 10^{-4}$;

$p\lambda_T = 19{\cdot}25$; $p\lambda_{T_1} = 14{\cdot}33$; $p\lambda = 16{\cdot}79$; $\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}0435 \cdot p$;

$T = 290$; $T_1 = 194{\cdot}6$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1{\cdot}015$; $P = 1253{\cdot}3$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+4)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta p_1}$
79·28	4·199	2·97	7·48	6·44	
113·09	8·544	6·90	22·36	20·22	2·79
126·57	10·70	8·90	29·78	27·32	2·82
139·03	12·91	10·94	37·17	34·46	2·82
150·30	15·09	12·97	44·54	41·63	2·83
117·80	17·24	14·98	51·90	48·83	2·79
124·90	19·43	17·05	59·23	56·03	2·88
				Mittel:	2·82

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \, \Delta \pi_1} = 2{\cdot}86.$$

Wasserstoff Nr. 3. Bad: flüssige Luft.

$R = 6.300$; $R_0 = 5.606 \rightarrow 5.617$; $w = 0.2307 \rightarrow 0.2311$;

$r = 6.029$; $r_0 = 5.335 \rightarrow 5.346$; $\frac{dw}{dT} = 4.228 \cdot 10^{-3}$;

$\Delta t = 7.10 \rightarrow 6.99$; $F_{4\Omega} = 5.746 \cdot 10^{-4}$; $c = 2.395 \cdot 10^{-7}$;

$N_{1 \rightarrow 8} \cdot 10^4 = 0.4291 \rightarrow 0.4225$;

$p\lambda_T = 19.25$; $p\lambda_{T_1} = 8.01$; $p\lambda = 13.60$; $\frac{D}{\lambda} = 0.0537 \cdot p$;

$T = 289$; $T_1 = 83.3$; $\frac{\Delta p_1}{\Delta \pi_1} = 1.153$; $P = 1274.3$.

V	$\frac{Q}{\Delta t} \cdot 10^6$	$\frac{Q_1}{\Delta t} \cdot 10^6$	$p\,(+5)$	p_1	$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta p_1}$
69.47	8.90	7.29	20.18	15.04	
82.06	12.44	10.57	27.74	21.69	4.93
92.95	16.00	13.90	35.28	28.55	4.85
102.58	19.52	17.22	42.80	35.54	4.75
111.59	23.15	20.66	50.30	42.63	4.85
119.79	26.74	24.07	57.78	49.77	4.72
127.46	30.34	27.49	65.24	56.94	4.77
134.79	34.01	31.02	72.68	64.14	4.90
				Mittel:	4.82

$$\frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t\, \Delta \pi_1} = 5.56.$$

5. Berechnung der Molekularwärme.

Wie aus den ersten Kapiteln hervorgeht, sind die Messungen mit einigen Unsicherheiten behaftet, die teils in experimentellen Schwierigkeiten, teils in den angebrachten Korrektionen beruhen.

Es war also besonders schwierig, gerade in dem wichtigsten Temperaturbereich von etwa 80 bis 60° abs. Messungen auszuführen, wo es besonders darauf ankam, die Temperatur der unter vermindertem Druck siedenden flüssigen Luft längere Zeit konstant zu halten, solange die Messungsreihe ausgeführt wurde; dasselbe gilt auch ebenso bei Temperaturen zwischen 195° und 90° abs., wo das Bad aus einem Gemisch von Kohlensäure-Äther und flüssiger Luft bestand. Eine absolut dichte und trockne Apparatur beizubehalten, hatte auch seine Schwierigkeiten. Von den Korrektionen für Wärmeableitung durch die Enden des Drahtes, Spannungsverlust im Zuleitungsdraht, Akkomodationskoeffizienten und den thermischen Molekulardruck halte ich die letztgenannte für die unsicherste, eine Angelegenheit, auf die ich in den folgenden Kapiteln näher zurückkomme; inwieweit eine Absorption

der Gase an die Glaswände — besonders der schweren — bei der starken Abkühlung stattfand, ist auch in diesem Zusammenhang eine wichtige Frage.

Ich habe deshalb aus diesem Grunde es für angebracht gehalten, die Berechnung der Molekularwärme zur gegenseitigen Stützung und Kontrolle von verschiedenen Voraussetzungen aus durchzuführen. Im folgenden sollen zwei etwas verschiedene Berechnungsweisen angeführt werden.

Diesen zugrunde liegt die Formel von Knudsen für die molekulare Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase:

$$\varepsilon = 43{\cdot}46 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ cal.}$$

Aus dieser Formel in Verbindung mit der Relation:

$$C_p - C_v = 1{\cdot}985 \text{ cal.} \tag{12}$$

können wir die Molekularwärme C_v berechnen, wenn ε bekannt ist. Wir können, wie bereits erwähnt, nur:

$$\varepsilon_{100} = \frac{\Delta Q_1 \cdot 10^7}{\Delta t \cdot \Delta \pi_1 \cdot O}$$

direkt messen; aus der Relation $\varepsilon_{100} = a\varepsilon$ finden wir indessen ε, wenn a, der Akkomodationskoeffizient, bekannt ist. Da wir a nicht bei allen Temperaturen kennen, habe ich die Bestimmung dieser Grösse bei tiefen Temperaturen durch Extrapolation aus einigen bei höherer Temperatur gemessenen Werten ausführen müssen. Aus den so erhaltenen Werten des Akkomodationskoeffizienten a_{ex} findet man die entsprechenden Werte für die molekulare Wärmeleitfähigkeit ε_{ex} basiert auf den direkt gemessenen Werten für ε_{100}, nämlich:

$$\varepsilon_{ex} = \frac{\varepsilon_{100}}{a_{ex}} . \tag{13}$$

Aus (3), (12) und (13) erhält man die Molekularwärme bei konstantem Volumen:

$$C_v = (m\varepsilon_{ex} - 1)\frac{R}{2} = (m\varepsilon_{ex} - 1) \cdot 0{\cdot}9925 \text{ cal.} \tag{14}$$

worin

$$m = \frac{\sqrt{MT}}{43{\cdot}46 \cdot 10^{-6}} = 2{\cdot}301 \cdot 10^4 \sqrt{MT}.$$

Die verschiedenen Methoden bei den folgenden Berechnungen dienen zur Bestimmung des Akkomodationskoeffizienten a_{ex}, wie folgt.

a) Erste Berechnungsweise.

Dieser zugrunde habe ich angenommen, dass die Molekularwärme für O_2, N_2 und CO ungeachtet dem Befunde von Scheel und Heuse, bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs noch normal ist.

Ich habe deshalb die Werte für die gemessenen Akkomodationskoeffizienten bei $T = 273°$ und $T = 90{\cdot}1°$ zugrunde gelegt, für die weitere graphische Extrapolation derselben, indem ich für die genannten schweren zweiatomigen Gase der Kurve für den Temperaturverlauf des Akkomodationskoeffizienten ungefähr dieselbe Krümmung gab wie der Kurve für die Normalsubstanz Argon. Es scheint nämlich, dass die Werte, die ich für a der schweren zweiatomigen Gase durch Anwendung von Kohlensäureschnee bestimmt habe, durchnittlich zu hoch ausgefallen sind, indem nämlich die meisten sich nicht in eine Kurve derselben Krümmung einpassen lassen wie die, die man für Argon, (Neon) und Wasserstoff erhält; besonders scheint dieser Umstand sich geltend zu machen für Messungen bei der Temperatur von Kohlensäure — Äther — flüssiger Luft. Da die Zunahme des Akkomodationskoeffizienten von 273° bis 195° für schwere Gase überhaupt klein sein muss, ist es verständlich, dass ein relativ kleiner Fehler bei der Bestimmung der Wärmeleitung bei der letztgenannten Temperatur den Verlauf der a-T-Kurve für diese Gase stark beeinflussen wird. Es ist deshalb angebracht, sich für die Bestimmung der a-T-Kurve im allgemeinen darauf zu stützen, dass das Anwachsen von a für ein leichtes Gas wie Wasserstoff mit sinkender Temperatur bedeutend grösser ist und sich aus diesem Grunde mit grösserer Genauigkeit als für die übrigen zweiatomigen Gase festsetzen lässt. Die Berechnung des Akkomodationskoeffizienten für Wasserstoff verlangt jedoch noch eine besondere Bemerkung, da sich nämlich γ mit der Temperatur verändert. Das Molekularwärmeverhältnis muss also auf eine gewisse Mitteltemperatur T_m zwischen Bad und Draht zurückgeführt werden, die auch wieder von demselben Akkomodationskoeffizienten abhängig sein wird:

$$T_m = T_{\text{Bad}} + \frac{a \Delta T}{2}.$$

ΔT ist die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Bad. Hieraus geht hervor, dass wir den Akkomodationskoeffizienten für Wasserstoff nur mit Annäherung finden können, wenn auch γ als Temperaturfunktion bekannt ist. Ich habe deshalb bei wiederholter Wahl von a dieselbe Grösse auf die oben beschriebene Weise berechnet, bis die Übereinstimmung zwischen dem gewählten und berechneten a genügend

gut war. Diese Berechnung ist sowohl nach eigenen wie auch nach Knudsens Wasserstoffmessungen ausgeführt. Es soll jedoch bemerkt werden, dass die a-Werte, die Knudsen für Wasserstoff im Jahre 1911 gefunden hat, unter der Voraussetzung berechnet sind, dass die Molekularwärme konstant ist. Ein Jahr später erschienen Euckens Messungen, die die bereits erwähnte Veränderlichkeit der Molekularwärme mit sinkenden Temperaturen zeigten. Nimmt man darauf Rücksicht, so zeigt der Akkomodationskoeffizient für Wasserstoff ein bedeutend stärkeres Ansteigen mit sinkender Temperatur, als Knudsen finden konnte, indem dieser den Temperaturkoeffizienten a_{H_2} zwischen $T = 273°$ und $81°$ gleich $-0{\cdot}00108$ berechnete, während ich aus denselben Messungen einen dreimal so grossen Temperaturkoeffizienten finde. Der Akkomodationskoeffizient für Wasserstoff ist nach eigenen Messungen kleiner als nach Knudsens Messungen, was daher rührt, dass der letztgenannte einen Wollastondraht anwandte, der auf Grund der Ätzungen niemals ganz blank ist, während ich einen blankgezogenen Draht verwandte. Ausserdem ist zu beachten, dass, während Knudsen bei seinen Messungen eine Temperaturdifferenz von etwa 100° mit flüssiger Luft als Temperaturbad anwandte, ich bei dieser Temperatur nur etwa 7° Differenz hatte; die angewandte Berechnungsmethode für a_{H_2} dürfte deshalb nach eigenen Messungen am besten geeignet sein. In Fig. 5 finden sich die Werte für die Akkomodationskoeffizienten von H_2, Ar, Ne und CO als Funktion der Temperatur eingezeichnet, um ein Bild des wahrscheinlichen Temperaturverlaufs, wie ich ihn für die folgende Berechnung zugrunde gelegt habe, zu geben. Von den zwei Werten, die man für Neon findet, verdanken wir den einen einer Messung von Knudsen, der $a_{Ne} = 0{\cdot}653$ für ein blank gewalztes Platinband bei $T = 273$ fand; mit Hilfe dieses Wertes und eines von S. Weber (l. c.) auf indirektem Wege ermittelten Temperaturkoeffizienten: $-0{\cdot}00076$ für dieselbe Grösse erhält man bei $T = 90{\cdot}1$, $a_{Ne} = 0{\cdot}744$. Wie man sehen wird, ist für die drei erwähnten schweren Gase etwas Rück-

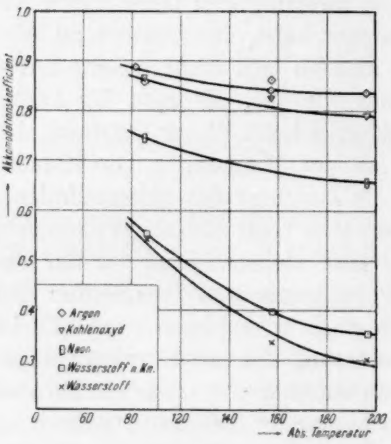


Fig. 5.
Temperaturverlauf des Akkomodationskoeffizienten.

sicht auf die Form der Wasserstoffkurve genommen, indem deren Krümmung in abnehmendem Grade auf diese überführt ist; es liegt übrigens in der Natur der Sache, dass die a-T-Kurve für die schweren Gase sich mehr und mehr einem linearen Verlauf nähert, wenn man nämlich die bis jetzt allgemein gefundene Regel aufrecht erhalten will, dass der Akkomodationskoeffizient mit der Temperatur zunimmt.

Nach diesen Bemerkungen zur ersten Berechnungsmethode folgt die Berechnung der Akkomodationskoeffizienten und Molekularwärmen in zusammengestellter Form.

Übersicht über die erste Berechnungsweise.

(Die Molekularwärme ist bekannt und normal bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs.)

Nr. 1. Argon-Übersicht. $\varepsilon = 1.67 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\frac{273}{T_1}}$.

Nr.	$O \cdot \varepsilon_{1\infty} \cdot 10^7$	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^6$	T_1	$\varepsilon \cdot 10^6$	a
1	0·99	1·39	273·0	1·67	0·834
2	1·21	1·70	194·5	1·98	(0·860)
3	1·18	1·66	194·6	1·98	0·838
4	1·77	2·49	90·1	2·91	0·856
5	1·91	2·69	84·46	3·04	0·885

Nr. 2. Wasserstoff-Übersicht. $\varepsilon = 1.86 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \sqrt{\frac{273}{T_1}}$.

Nr.	$O \cdot \varepsilon_{1\infty} \cdot 10^7$	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^6$	ΔT	T_1	T_m	C_v	γ	$\varepsilon \cdot 10^6$	a
1	2·35	3·31	39·15	273	278·9	—	1·4084	10·97	0·302
2	2·86	4·02	10·01	194·6	196·3	4·50	1·445	12·11	0·332
3	5·56	7·78	7·04	83·3	85·2	3·21	1·623	14·17	0·549
				Nach M. Knudsen.					
1	0·0512	3·84	103·4	273	291·1	—	1·4084	10·97	0·350
2	0·0653	4·90	94·2	193·5	212·4	4·60	1·435	12·37	0·396
3	0·1135	8·51	96·8	81·0	107·6	3·53	1·567	15·46	0·551

Anmerkung. T_m ist der Mittelwert der Temperatur, worauf sich γ bezieht. Die bei der Berechnung von T_m gewählten a-Werte waren für die eigenen Messungen bzw. = 0·303; 0·330 und 0·548 und für Knudsens Messungen 0·350; 0·395 und 0·550.

Nr. 3. Stickstoff-Übersicht. $\varepsilon = 2{\cdot}98 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\frac{273}{T_1}}$.

Nr.	$O \cdot \varepsilon_{1\infty} \cdot 10^7$	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^6$	$\varepsilon \cdot 10^6$	a	a_{ex}	$\varepsilon_{ex} \cdot 10^6$	C_v	T_1
1	1·59	2·24	2·98	0·752				273
2	1·58	2·22	2·98	0·746				273
3	2·04	2·87	2·53	0·814				194·7
4	2·05	2·88	3·53	0·817				195
5	2·60	3·66	4·07	(0·900)				146·4
6	3·14	4·42	5·19	0·852			4·96	90·1
7	3·14	4·42	5·19	0·852			4·96	90·1
8	3·34	4·70			0·861	5·46	4·87	79·1
9	3·45	4·85			0·864	5·61	4·86	74·7
10	3·48	4·90			0·865	5·67	4·85	72·7
11	3·69	5·19			0·869	5·97	5·02	69·5
12	3·58	5·04			0·870	5·79	4·78	68·1
13	3·64	5·12			0·870	5·89	4·88	68·1
14	3·82	5·37			0·871	6·17	5·07	66·1
15	3·64	5·12			0·873	5·86	(4·67)	64·1

Mittelwert von $C_v = 4{\cdot}92 \pm 0{\cdot}03$ cal.

Nr. 4. Sauerstoff-Übersicht. $\varepsilon = 2{\cdot}79 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\frac{273}{T_1}}$.

Nr.	$O \cdot \varepsilon_{1\infty} \cdot 10^7$	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^6$	$\varepsilon \cdot 10^6$	a	a_{ex}	$\varepsilon_{ex} \cdot 10^6$	C_v	T_1
1	1·56	2·19	2·79	0·785				273
2	1·57	2·21	2·79	0·792				273
3	1·57	2·21	2·79	0·792				273
4	1·93	2·72	3·30	0·824				194·7
5	1·98	2·79	3·30	0·846				195
6	2·34	3·29	3·68	(0·894)				157·1
7	2·94	4·14	4·86	0·852			4·96	90·1
8	2·93	4·12	4·86	0·848			4·96	90·1
9	3·16	4·45			0·855	5·21	5·11	82·1
10	3·15	4·43			0·855	5·18	5·02	80·8
11	3·18	4·47			0·858	5·21	4·84	75·2
12	3·48	4·90			0·869	5·70	5·15	69·5
13	3·63	5·11			0·862	5·93	5·33	68·1
14	3·45	4·85			0·862	5·63	4·94	66·7
15	3·59	5·05			0·864	5·85	5·07	64·4

Mittelwert von $C_v = 5{\cdot}04 \pm 0{\cdot}04$ cal.

Nr. 5. Kohlenoxyd-Übersicht. $\varepsilon = 2{\cdot}98 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\frac{273}{T_1}}$.

Nr.	$O \cdot \varepsilon_{1\infty} \cdot 10^6$	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^7$	$\varepsilon \cdot 10^6$	a	a_{ex}	$\varepsilon_{ex} \cdot 10^6$	C_v	T_1
1	1·65	2·32	2·98	0·779				273
2	1·69	2·38	2·98	0·797				273
3	2·07	2·91	3·53	0·825				194·5
4	3·18	4·47	5·19	0·861			4·96	90·1
5	3·39	4·77			0·865	5·51	5·06	82·8
6	3·46	4·87			0·872	5·58	4·71	71·7
7	3·71	5·22			0·873	5·98	5·03	69·7
8	3·76	5·29			0·875	6·05	5·03	68·1
9	3·63	5·11			0·875	5·84	4·82	67·9
10	3·76	5·29			0·876	6·05	4·99	67·1
11	3·93	5·53			0·878	6·30	5·07	63·5

Mittelwert von $C_v = 4{\cdot}96 \pm 0{\cdot}05$ cal.

b) Zweite Berechnungsmethode.

Als Grundlage für diese habe ich umgekehrt wie bei der ersten Berechnungsmethode angenommen, dass die Molekularwärme für Stickstoff und Kohlenoxyd bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs nicht normal ist, sondern Werte annimmt, wie sie von Scheel und Heuse bestimmt wurden. Nach dieser Voraussetzung kann ich also auch den Akkomodationskoeffizienten für diese zwei Gase bei der Temperatur von flüssigem Sauerstoff berechnen und diese zusammen mit den Werten für $T = 273$ für eine Extrapolation über den übrigen Temperaturbereich von etwa 25° zugrunde legen; auch hier hat aus dem oben erwähnten Grunde die a-T-Kurve etwa dieselbe Krümmung erhalten wie für Argon.

Übersicht über die zweite Berechnungsweise.
(Die Molekularwärme ist nach Scheel und Heuse bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs bekannt).

Nr. 1. Stickstoff-Übersicht.

$$\varepsilon = \frac{43{\cdot}46 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{\gamma+1}{\gamma-1}; \qquad C_{v_{\text{flüss. } O_2}} = 4{\cdot}733; \qquad \gamma_{\text{flüss. } O_2} = 1{\cdot}419.$$

Nr.	$\varepsilon_{1\infty} \cdot 10^6$	$\varepsilon \cdot 10^6$	a	a_{ex}	$\varepsilon_{ex} \cdot 10^6$	C_v	T_1
6	4·42	5·00	0·885			4·73	90·1
7	4·42	5·00	0·885			4·73	90·1
8	4·70			0·892	5·27	4·67	79·1
9	4·85			0·897	5·41	4·65	74·7
10	4·90			0·898	5·46	4·63	72·7
11	5·19			0·901	5·76	4·81	69·5
12	5·04			0·902	5·59	4·59	68·1
13	5·12			0·902	5·68	4·67	68·1
14	5·37			0·903	5·95	4·85	66·1
15	5·12			0·904	5·66	(4·49)	64·1
					Mittel:	4·70	

Nr. 2. Kohlenoxyd-Übersicht.

$$\varepsilon = \frac{43{\cdot}46 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{\gamma+1}{\gamma-1}; \qquad C_{v_{\text{flüss. } O_2}} = 4{\cdot}758; \qquad \gamma_{\text{flüss. } O_2} = 1{\cdot}417.$$

Nr.	$\varepsilon_{1x} \cdot 10^6$	$\varepsilon \cdot 10^6$	a	a_{ex}	$\varepsilon_{ex} \cdot 10^6$	C_v	T_1
4	4·47	5·02	0·891			4·76	90·1
5	4·77			0·894	5·34	4·87	82·8
6	4·87			0·905	5·38	4·52	71·7
7	5·22			0·907	5·76	4·81	69·7
8	5·29			0·908	5·83	4·82	68·1
9	5·11			0·909	5·63	4·61	67·9
10	5·29			0·909	5·92	4·76	67·1
11	5·53			0·912	6·06	4·84	63·5
					Mittel:	4·75	

6. Übersicht und Schlussfolgerung.

Zuerst eine kurze Bemerkung über die möglichen Fehler, bei den einzeln gemessenen Werten der Wärmemenge, Druck, und Temperaturdifferenzen, durch die die molekulare Wärmeleitung $\varepsilon_{1\infty}$ und die Molekularwärme bestimmt wird. Der Fehler, der in der Oberfläche O eingeht, — kaum mehr als 1% — ist eine Konstante, die in den sämtlichen Wärmeleitfähigkeitsmessungen eingehen wird; mit Rücksicht auf die Berechnung der Molekularwärme kann man also von diesem Fehler absehen. Bei den tiefsten Temperaturen von abgepumpter flüssiger Luft, wo die Genauigkeit der Messung am geringsten ist, habe ich den grössten Fehler bei der Messung der Wärmedifferenz ΔQ_1 auf etwa 2% geschätzt; bei den Temperaturmessungen Δt und Druckmessungen Δp_1 kann der Fehler etwas grösser werden; ich habe jeden dieser Fehler mit etwa 3% veranschlagt. Der maximale Fehler, der bei der gemessenen molekularen Wärmeleitung eingehen dürfte, wird also bei den tiefsten Temperaturen etwa 8% betragen. Bei den Temperaturen von flüssiger Luft und Sauerstoff wird der Fehler beträchtlich geringer sein, ungefähr 2 bis 3%. Der prozentuale Fehler in der Molekularwärme ist dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{\Delta C_v}{C_v}\,100 = \varphi\,\frac{m\varepsilon_{ex}}{m\varepsilon_{ex}-1},$$

wenn φ der prozentuale Fehler bei der Wärmeleitung ist. Man wird also den prozentualen Fehler bei der Molekularwärme, z. B. für $T = 80$ und $M = 28$ (CO und N_2) 20% grösser finden, wenn man mit einer abgerundeten Zahl $\varepsilon_{ex} = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ rechnet. Die Bestimmung der Molekularwärme hängt also in einer recht günstigen Weise von der molekularen Wärmeleitung ab.

Es ist weiter von Wert, die Akkomodationskoeffizienten nach eigenen und nach den von Knudsen[1]) ausgeführten sehr genauen Messungen zu vergleichen; für das entsprechende Gas mit blankem Platin bei $T = 273°$ haben wir also:

	Knudsen	Verfasser
a_{Ar} . . .	0·852	0·83
a_{O_2} . . .	0·800	0·79
a_{H_2} . . .	0·278	0·30

[1]) Danske videnskab. Selskab Forhandl. Nr. 5—6, 312 (1914); Ann. d. Physik **46**, 641 (1915).

Die Abweichung von Knudsens Werten ist am grössten für Wasserstoff (+ 8%), für Sauerstoff ist die Abweichung — 0·13% und für Argon — 2·3%. Die zwei letzten Abweichungen dürften dem durchschnittlichen Fehler bei Verwendung von schmelzendem Eis als Temperaturbad entsprechen; die relativ grosse Abweichung für Wasserstoff kann kaum auf den Fehler bei der Messung zurückgeführt werden, sondern eher auf unreinen Wasserstoff[1]).

Übrigens scheint folgendes empirische Gesetz für die untersuchten Gase zu gelten:

$$\frac{\alpha + \sqrt{M_1}}{\alpha + \sqrt{M_2}} = \frac{a_1}{a_2} \text{ oder } \alpha = \frac{a_2\sqrt{M_1} - a_1\sqrt{M_2}}{a_1 - a_2},$$

wo also der Akkomodationskoeffizient, der in der ersten Reihe von der Geschwindigkeit des Moleküls abhängig ist, sich linear verändert mit der Quadratwurzel des Molekulargewichts. Da die Struktur der Gasmoleküle auch mitbestimmend ist, so vergleicht man am besten paarweise „gleichgebildete" Moleküle. Bei Benutzung von Knudsens genauen Werten für blankes Platin erhält man so bei Kombination von $O_2 : H_2$ und $Ar : He$ den Wert $\alpha = 0{\cdot}837$. Rechnet man mit dieser Konstante, so erhält man umgekehrt:

Gas	a_1	a_2	$\frac{a_1}{a_2}$ gemessen	$\frac{a_1}{a_2}$ berechnet
$O_2 : H_2$ . . .	0·800	0·278	2·88	2·88
$N_2 : H_2$ . . .	0·750	0·278	2·70	2·72
$Ar : He$ . . .	0·852	0·338	2·52	2·52

Die Formel kann nur den Charakter einer Interpolationsformel für Gase von nicht allzu grossem Molekulargewicht haben; denn für ein mit *He* gleichgebildetes Gas berechnet sich $a = 1$ für $M \simeq 58$[2]). Ausserdem liefert die Vergleichung von *Ne* und *He* nach Knudsens Messungen ein von dem obenstehenden etwas abweichendes Resultat ($\alpha = 0{\cdot}68$); es ist nicht möglich, anzugeben, ob dies von unreinem Neon herrührt oder ob Neon in kinetischer Hinsicht[3]) nicht genügend gleichgebildet ist mit Helium.

---

[1]) Knudsens Wert gilt für blankgewalzten Platindraht. Wenn dessen Oberfläche „blanker" war als mein Draht, so kann der Unterschied im a_{H_2} dadurch erklärt werden.

[2]) Die Bestimmung der molekularen Wärmeleitfähigkeit und des Akkomodationskoeffizienten für Quecksilberdampf wäre besonders interessant und leicht ausführbar.

[3]) Wenn man das Prinzip für die mechanische Gleichheit auf die kinetische (gewöhnliche) Wärmeleitung anwendet, so findet S. Weber (loc. cit.), dass Neon nicht ganz zusammenfällt mit der Kurve für *Ar* und *He*, wie es infolge des Gleichheitsprinzips sollte.

Was endlich die Molekularwärme von N_2, O_2 und CO anbetrifft, so zeigt die erste Berechnungsweise keine bemerkenswerte Verringerung mit sinkender Temperatur. Die einzelnen Abweichungen vom Normalwert 4·96 cal. sind oft ganz beträchtlich, sie liegen nämlich zwischen den äussersten Grenzen etwa $+ 7{\cdot}5\,\%$ und $- 5{\cdot}9\,\%$; die Einzelwerte der drei Messungsreihen zeigen aber keinen bestimmten Gang. Der mittlere Wert[1]) der Molekularwärme C_v in den drei Reihen für N_2, O_2 und CO ist beziehungsweise: 4·92, 5·04 und 4·96 cal., was also darauf hinweist, dass diese drei Gase in bezug auf ihre Molekularwärme sich ziemlich gleich verhalten, ein Verhalten, was man übrigens aus ihrer Gleichheit in rein kinetischer Hinsicht erwarten kann. Gemeinsam betrachtet liefert also die erste Berechnungsmethode für den Temperaturbereich von etwa 90° bis 64° abs. den Mittelwert

$$C_v = 4{\cdot}97 \pm 0{\cdot}04 \text{ cal.}$$

für die drei zweiatomigen Gase, wenn wir willkürlich jeder der einzelnen Messungen gleich grosses Gewicht beilegen.

Die zweite Berechnungsweise zeigt dasselbe Bild wie die erste, was den Temperaturverlauf der Molekularwärme selbst anbetrifft; wenn wir die von Scheel und Heusse für N_2 und CO bestimmten C_v-Werte bei der Temperatur von flüssigem Sauerstoff annehmen, so scheint die Molekularwärme dieser Gase bis zu 64° abs. keine weitere Abnahme zu erleiden. Da dieses Resultat sehr unwahrscheinlich sein würde, — man sollte eine weitere Abnahme erwarten, z. B. nach der Einsteinfunktion — so liegt die Annahme näher, dass die Molekularwärme konstant ist und zwar bei $T = 64°$ noch immer gleich dem Normalwert ist.

Dass die bei der ersten Berechnungsweise gemachte Voraussetzung über normale Molekularwärme noch bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs nicht nur natürlich war, sondern dass die Molekularwärme bei fortgesetzter Abkühlung bis etwa 64° abs. unverändert erscheint, wenn man aus allen Messungen urteilt, dürfte am deutlichsten aus der graphischen Darstellung (Fig. 6) hervorgehen.

Die einzelnen Abweichungen vom Normalwert liegen auf beiden Seiten der graden Linie, die den C_v-Normalwert angibt, gleichartig verteilt; die grösste dieser einzelnen Abweichungen harmoniert auch mit dem maximalen Fehler, den man erwarten kann.

---

[1]) In der Stickstoffreihe habe ich die letzte Messung (Nr. 15) als zu ungenau betrachtet.

Es wird aus dieser Arbeit hervorgehen, dass die Messung der molekularen Wärmeleitfähigkeit bei gewissen Veränderungen der Apparatur und des Messungsprinzips, wie durch Verfeinerung der elektrischen Anordnung, sicher so weit verbessert werden kann, dass die hier zum erstenmal benutzte Methode zur Bestimmung der Molekularwärme von Gasen bei tiefen Temperaturen nichts zu wünschen übrig liesse. Ebenfalls scheinen die vorliegenden Messungen zu folgenden Schlüssen zu berechtigen: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd verlieren ihre Rotationsenergie nicht, oder die Molekularwärme verbleibt normal, bei Abkühlung bis auf 64° abs.

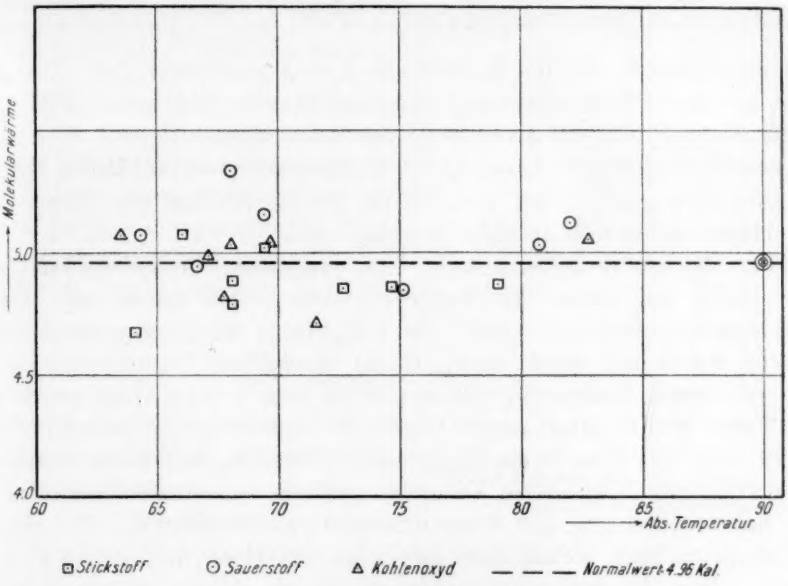


Fig. 6.
Temperaturverlauf der Molekularwärme.

7. Messungen des thermischen Molekulardruckes.

Da die Sicherheit der eben erhaltenen Resultate wesentlich abhängig ist von der Sicherheit, mit der man die Korrektion für den thermischen Molekulardruck ausführen konnte, so habe ich versucht, nach Ausführung der oben erwähnten Messungen zu bestimmen, in welchem Grade es zulässig war, Knudsens Druckkorrektionsformel zu verwenden:

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{D}{\lambda}} \frac{dT}{T}$$

bei der Apparatur, die ich verwandt habe. Wie ich schon früher angeführt habe, kann man nicht wissen, bis zu wie grossen Werten von $\frac{D}{\lambda}$ die Formel angewandt werden konnte. Diese Frage konnte am besten experimentell gelöst werden. Auf Grund von neuen Messungen über den Molekulardruck beabsichtigte ich eine empirische Korrektionsformel aufzustellen, verwendbar für alle Werte von $\frac{D}{\lambda}$[1]; oder ich musste untersuchen, ob die gemessenen Effekte (Druckveränderungen), die vom thermischen Molekulardruck bei einer gegebenen Versuchsanordnung herrühren, für relativ grosse Werte von $\frac{D}{\lambda}$, übereinstimmten mit den Effekten, die die theoretische Korrektionsformel gibt. Wenn sich so eine Übereinstimmung zwischen Theorie und neuen Experimenten ergab, war die Anwendung der besprochenen Formel auch in diesem Falle statthaft. Diese Arbeit wurde zusammen mit Herrn Prof. M. Knudsen geplant, mit dem ich bei der Ausführung der folgenden Messungen zusammen arbeiten konnte.

Die Apparatur bestand auch hier aus einem Pipettensystem in Verbindung mit einem Quecksilbermanometer, das genau mit dem Kathetometer abgelesen wurde; die Temperatur der gemessenen Gasportion wurde mit einem in $^1/_{10}$ Grade eingeteilten Thermometer gemessen; daraus wissen wir, welchen Druck bzw. welche Konzentration des Gases wir erhalten, wenn dieses im Pipettensystem weiter verdünnt wird und dann in ein dazugehöriges Hitzdrahtmanometer hineingelassen wird. Für unsere Versuche nahmen wir reinsten Sauerstoff aus Kaliumbichromat und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt. Das Gas wurde getrocknet, indem man es durch ein Rohr in flüssiger Luft leitete. Das Hitzdrahtthermometer erhielt ein kleines Volumen im Verhältnis zum Glasbehälter, der in direkter Verbindung mit ihm stand, um eine grosse Druckveränderung im Hitzdrahtmanometer bei Abkühlung des grossen Behälters zu erhalten.

Mit Hilfe des Pipettensystems wurde das Hitzdrahtmanometer erst bei gewöhnlicher Temperatur geeicht, indem die vom Hitzdraht abgegebene Totalenergie durch eine wie früher beschriebene elektrische Anordnung bestimmt wurde; nur wurde hier ein Kompensationsapparat an Stelle des Millivoltmeters verwandt. Nach der Eichung wurde der

---

[1]) Vgl. die theoretische Lösung dieser Aufgabe von Kamerlingh Onnes und S. Weber: Comm. of Leiden 147b.

ganze Apparat ausgepumpt und eine neue Gasmenge in das Hitzdrahtmanometer und den hiermit verbundenen grossen Glasbehälter (Fig. 7) hineingelassen. Der Druck P wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur T mit Hilfe des so geeichten Manometers bestimmt. Dann wurde der grosse Behälter durch flüssige Luft oder Kohlensäure-Äther gekühlt; der dadurch erhaltene neue Druck p wurde im Hitzdrahtmanometer wie früher bestimmt. Wenn man nun auch das Volumen der zwei Behälter (vorher durch Auswägen bestimmt) und die Temperatur in beiden kennt, so ist auch der neue Druck p_1 im abgekühlten Behälter bestimmt und folglich auch der gesuchte Effekt $\frac{p_1}{p}$. Auf dieselbe Weise wurden die Messungen fortgesetzt, indem man eine neue Gasmenge vom Pipettensystem einführte.

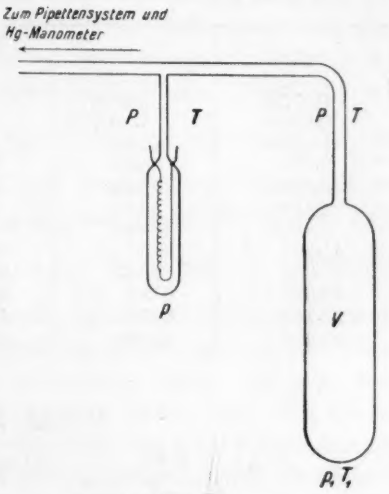


Fig. 7.
Hitzdrahtmanometer zur Messung des thermischen Molekulardruckes.

Der Deutlichkeit halber gebe ich die Zustandsgleichungen für die zwei Behälter und das hieraus ermittelte Druckverhältnis an:

$$Pv = nRT \qquad pv = xRT$$

$$PV = NRT \qquad p_1 V = yRT_1,$$

n und N ist die Zahl der Moleküle vor der Abkühlung im kleinen und grossen Behälter, und x und y ist die Zahl der Moleküle nach der Abkühlung. Da die gesamte Anzahl der Moleküle konstant bleibt, so erhält man:

$$\frac{p_1}{p} = \frac{T_1}{T} \cdot \left(\frac{P}{p} \cdot \frac{v+V}{V} - \frac{v}{V} \right).$$

Ich begnüge mich damit, unten die erhaltenen Resultate für die zwei Messungsreihen, die eine bei Benutzung von Kohlensäure-Äther, die andere bei Benutzung von flüssiger Luft als Bad, anzugeben; die einzelnen Drucke sind in dyn/qcm angegeben. Zur Vergleichung findet man die mit Hilfe der gewöhnlichen Korrektionsformel, die geprüft werden sollte, berechneten Werte von p_1.

Der thermische Molekulardruck.

Angewandtes Gas: Sauerstoff.

Durchmesser des Verbindungsrohres = 0·756 cm.

I. Bad: Kohlensäure-Äther.

$p\lambda_{194\cdot9} = 7{\cdot}80 \qquad p\lambda_{290\cdot2} = 10{\cdot}78 \qquad p\lambda = 9{\cdot}29$

$$\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}08138 \cdot p \qquad \frac{1}{2}\lg\frac{T_1}{T} = -\,0{\cdot}08645.$$

$\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}08138 \cdot p$	p	p_1 (berechnet)	p_1 (gemessen)	Δ %
0·08015	0·9849	0·8172	0·8189	+ 0·21
0·13261	1·6295	1·3669	1·3705	+ 0·26
0·31720	3·8978	3·3512	3·3141	− 1·12
0·57886	7·1007	6·2591	6·1977	− 0·99
1·4256	17·518	16·138	15·863	− 1·73
2·1712	26·68	25·057	24·655	− 1·60
3·2715	40·20	38·370	37·901	− 1·24
4·1186	50·61	48·232	47·953	− 0·58
8·2519	101·40	99·242	100·00	+ 0·76
11·728	144·11	141·87	142·26	+ 0·27
21·085	259·09	256·76	257·27	+ 0·20
33·667	413·7	411·33	413·07	+ 0·43
33·740	414·6	412·23	413·43	+ 0·29
48·901	600·9	598·51	597·41	− 0·18

II. Bad: Flüssige Luft.

$p\lambda_{82\cdot2} = 3{\cdot}47 \qquad p\lambda_{290\cdot1} = 10{\cdot}78 \qquad p\lambda = 7{\cdot}13$

$$\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}10603 \cdot p \qquad \frac{1}{2}\lg\frac{T_1}{T} = -\,0{\cdot}27384.$$

$\frac{D}{\lambda} = 0{\cdot}10603 \cdot p$	p	p_1 (berechnet)	p_1 (gemessen)	Δ %
0·05079	0·479	0·2572	0·2637	+ 2·53
0·14017	1·322	0·7604	0·7814	+ 2·76
0·23878	2·252	1·354	1·378	+ 1·77
0·31926	3·011	1·867	1·925	+ 3·11
0·56599	5·338	3·569	3·556	− 0·37
0·67923	6·406	4·401	4·454	+ 1·20
0·95194	8·988	6·507	6·418	− 1·39
1·1907	11·23	8·421	8·369	− 0·62
1·1960	11·28	8·465	8·415	− 0·59
1·9902	18·78	15·310	15·154	− 1·03
2·6136	24·65	20·704	20·365	− 1·67
3·4364	32·41	28·116	27·506	− 2·22
6·2844	59·27	54·355	54·339	− 0·03
9·9329	93·68	88·430	88·584	+ 0·17
12·820	120·91	115·52	116·51	+ 0·86
19·880	187·49	181·91	185·63	+ 2·04
32·053	302·30	296·59	300·27	+ 1·24

Nach diesen Berechnungen der Versuche zeigte sich also, dass die besprochene theoretische Korrektionsformel nach Knudsen das Versuchsresultat mit maximal 3·1% und minimal 0·3% Unterschied wiedergibt, mit Abweichungen sowohl in positiver als negativer Richtung.

Die Messungen zeigten also, dass man berechtigt war, die Druckkorrektionsformel (5a) anzuwenden, wenn k, wie es getan wurde, gleich $\frac{4}{3}$ gesetzt wurde und λ als konstanter Mittelwert bei der Integrierung der Gleichung eingesetzt wurde, und wenn ferner diese Formel so verwendet wurde wie oben angegeben; diese Schlussfolgerung gilt jedenfalls für die Genauigkeit, die man bei den vorliegenden Messungen der molekularen Wärmeleitfähigkeit erreichen konnte. Denn die bei diesen Messungen benutzten Werte von $\frac{D}{\lambda}$ liegen alle innerhalb der Grenzen desselben Verhältnisses bei den neuen Druckmessungen in diesem Kapitel. Wir können mit demselben Recht schliessen, dass die theoretische Formel verwendbar ist für Werte von $\frac{D}{\lambda}$ bis 49 bei $T = 195°$ und 32 bei $T = 82{\cdot}2°$. Weiter kann man aus diesen Druckmessungen schliessen, dass keine merkbare Adsorption an der Glaswand von Sauerstoff (und kinetisch verwandten Gasen) bei den hier benutzten Drucken stattfindet, da die Theorie nichts über eine solche voraussetzt. Wenn eine Adsorption stattfand, so würde man ausserdem wahrscheinlich ein hiermit verbundenes Zeitphänomen entdecken, was ich nicht wahrnehmen konnte. Der Zustand im Hitzdrahtmanometer wurde praktisch sofort stationär, abgesehen von dem früher besprochenen Abkühlungsverhältnis, und die Versuche waren übrigens reproduzierbar.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Nernst sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit wie auch für alles bezeigte Interesse und liebenswürdige Entgegenkommen zu danken. Herrn Prof. A. Eucken schulde ich ebenfalls Dank für wertvolle Ratschläge und Winke. Einen besonderen Dank will ich Herrn Prof. M. Knudsen aussprechen, auf dessen Methoden ich mich gestützt habe, mit dem ich Gelegenheit hatte zu konferieren, und mit dem zusammen ich die Möglichkeit erhielt, neue Experimente auszuführen.

Kristiania, Chemisches Laboratorium der Universität.

Der Einfluss der Neutralsalze auf das Potential einer *HCl*-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode.

Von

L. Michaelis und M. Mizutani.

(Aus dem biochemischen Institut der Aichi Medizinischen Universität zu Nagoya, Japan.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 24.)

Erster Teil.

Die Wirkung der einzelnen Neutralsalze.

1. Einleitung.

Die Nernstsche Theorie der galvanischen Konzentrationsketten hat sich im allgemeinen so gut bewährt, dass auf ihr eine grosse Zahl von Methoden zur quantitativen Bestimmung von Ionen begründet werden konnte. Mit den gesteigerten Ansprüchen an die Genauigkeit und bei einer kritischen Betrachtung über die Grenzen der Anwendbarkeit der Nernstschen Theorie über den Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Ionenkonzentration hat sich indessen gezeigt, dass diese Theorie nur eine Annäherung an die wahren Verhältnisse darstellt. An folgendem Beispiel wird die Tragweite dieser Erkenntnis klar. Der Potentialunterschied einer 1·0 norm. und einer 0·1 norm. *HCl*-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode nach Eliminierung des Diffusionspotentials ist um einen kleinen Betrag verschieden von demjenigen, welcher erwartet werden müsste, wenn die Konzentration der *H*-Ionen in den beiden Lösungen sich wie 1 : 10 verhielte. So lange man noch an der Annahme festhielt, dass *HCl* in wässeriger Lösung in zwei scharf unterschiedenen Formen existiere, nämlich erstens als undissoziiertes Molekül und zweitens in Ionenform, wurde

die Abweichung des Potentialunterschiedes dadurch gedeutet, dass man der *HCl* in den beiden Lösungen einen verschiedenen Dissoziationsgrad zuschrieb. Durch die Untersuchungen von Milner[1]), Bjerrum[2]), Ghosh[3]) ist diese Deutung zum mindesten zweifelhaft geworden. Wir müssen heute jedenfalls eine zweite Auffassung berücksichtigen, nämlich dass *HCl* in wässeriger Lösung immer praktisch total dissoziiert sei, dass aber die EMK einer Konzentrationskette in der bisher angenommenen Weise nicht von der Konzentration der charakteristischen Ionenart abhänge, sondern von einer Funktion dieser Konzentration, welche Bjerrum die „Aktivität" genannt hat, und welche die Eigentümlichkeit hat, dass sie von allen in der Lösung vorhandener Ionenarten abhängt und nicht allein von der Konzentration derjenigen Ionenart, auf welche sie bezogen wird, und dass ferner diese Aktivität mit abnehmendem Gesamtelektrolytgehalt der Lösung sich der wahren Konzentration annähert und in äusserst verdünnten Lösungen ihr praktisch gleich gesetzt werden kann. Wir glauben die Verhältnisse am einfachsten durch folgende Betrachtung zu erläutern. Die Nernstsche Theorie des Potentials einer metallischen Elektrode beruht auf der Konstruktion eines isothermen Kreisprozesses, welcher bekanntlich zu dem Resultat führt

$$F \cdot d\pi = p \cdot d\left(\frac{1}{c}\right).$$

Hier bedeutet F das Faradaysche Äquivalent, π die elektrische Potentialdifferenz, p den osmotischen Druck der charakteristischen Ionenart in der Lösung, c die Konzentration dieser Ionenart in der Lösung. Dieses zunächst in Form einer Differentialgleichung ausgesprochene Gesetz kann nur integriert werden, wenn p als Funktion von c bekannt ist. Da nun für unelektrische Moleküle bis zu recht hohen Konzentrationen herauf das Gesetz

$$\frac{p}{c} = RT$$

als praktisch richtig angenommen werden kann, so wurde diese Annahme auch auf diesen Fall übertragen und führte zu der Integration

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{c}.$$

---

[1]) Phil. Mag. **23**, II, 551 (1912); **25**, II, 742 (1913).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921).

Die Integrationskonstante C ist unabhängig von der Gegenwart fremder Ionen und eine für das Elektrodenmaterial charakteristische Konstante. Wenn wir nun heute die neuere Annahme berücksichtigen wollen, dass die Gültigkeit des Gesetzes

$$\frac{p}{c} = RT$$

selbst für ziemlich niedere Konzentrationen von Ionen nicht mehr streng richtig sei, und wenn wir an der Stelle dieses Gesetzes kein allgemein zutreffendes Gesetz einführen können, so können wir die Nernstsche Differentialgleichung überhaupt nicht mehr integrieren. Wenn wir in der Praxis auf der formalen Anwendung des Nernstschen Integralgesetzes bestehen, so hat das zur Folge, dass C nicht mehr den Sinn einer einfachen Integrationskonstante hat, sondern mit den Bedingungen variieren muss. Wenn wir aber doch unter C eine Konstante verstehen wollen, und zwar zweckensprechend denjenigen Wert von C, wie er sich aus Messungen in äusserst elektrolytarmen Lösungen ergibt, bei denen die Integration noch erlaubt ist, und wenn wir diese Konstante dann auch unter anderen Bedingungen anwenden wollen, so folgt daraus, dass die Beziehung

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{c}$$

nicht mehr allgemein richtig ist. Aber immerhin ist in der Regel der Fehler nicht gross, die Abweichungen haben in der Regel nur die Grössenordnung einer Korrektur, und diesem Umstand tragen wir Rechnung, indem wir folgendes Verfahren anwenden. Wir benutzen nach wie vor die Nernstsche Formel, betrachten C als eine Konstante, welche sich bei der Anordnung zweier Elektroden des gleichen Metalls zu einer Konzentrationskette heraushebt, und wir korrigieren das Resultat, indem wir jede Konzentration c mit einem passenden Faktor multiplizieren, welcher in der Regel nicht sehr verschieden von 1 ist, und welchen wir nach Bjerrum den „Aktivitätsfaktor“ f_a nennen, während wir $f_a \cdot c$ die „Aktivität“ dieser Ionenart nennen. Dann dürfen wir sagen, dass die Nernstsche integrierte Formel auch für elektrolytreichere Lösungen anwendbar bleibt, wenn wir nur an Stelle der Konzentration der Ionen ihre Aktivitäten setzen.

Bjerrum hat versucht, die Grösse der Aktivitätskoeffizienten theoretisch aus anderen bekannten Grössen abzuleiten. Die lückenlose Ausarbeitung dieser Theorie ist jedoch heute noch mit ungeheuren Schwierigkeiten verbunden, und wir sind im wesentlichen noch auf

eine rein empirische Bestimmung angewiesen. Es ist die Aufgabe dieser Arbeit, einen kleinen Beitrag zu dieser empirischen Bestimmung zu liefern. Es soll folgende Frage beantwortet werden: „wie ändert sich die Aktivität der *H*-Ionen einer sehr verdünnten *HCl*-Lösung durch den Zusatz von fremden Ionen in Gestalt von Neutralsalzen?“ Die Frage kann auch in folgender Weise formuliert werden: „wie ändert sich das Potential einer Wasserstoffelektrode gegen eine sehr verdünnte *HCl*-Lösung durch Zusatz von Neutralsalzen?“ Unseres Wissens haben die in dem Literaturverzeichnis angeführten 13 Arbeiten aus den letzten Jahren eine der unseren ähnliche Fragestellung zu beantworten gesucht. Von diesen war uns die Arbeit von Falk leider nicht zugänglich. Aus den anderen ergibt sich gemeinschaftlich, dass ein Einfluss der Neutralsalze auf das Potential einer verdünnten *HCl*-Lösung gegen die Wasserstoffelektrode gefunden wird, und dass dieser sogar in einer Richtung verlaufen kann, welche entgegengesetzt ist der Erwartung, die man auf Grund der Arrheniusschen Theorie haben sollte, nämlich, dass ein Neutralsalz die Dissoziation des Salzsäure herabdrücken sollte. Im einzelnen aber finden wir, dass die Versuchsbedingungen dieser Autoren nicht genau mit den unserigen übereinstimmen. Z. B. erstrecken Thomas und Baldwin ihre Versuche bis zu dreifach normalen Salzkonzentrationen. In so starken Lösungen wird aber die Elimination oder die Berechnung des Diffusionspotentials zweifelhaft, und innerhalb der niederen Konzentrationen finden wir in ihren Versuchen nicht die von uns beobachtete Maximumbildung[1]). Eine nahe Beziehung zu unserem Thema haben die Untersuchungen von Michaelis und Krüger, welche den Einfluss der Neutralsalze auf das P_H eines stark verdünnten Phosphatpuffers untersuchten, sowie von Michaelis und Kakinuma, welche dasselbe für Acetat- und Laktatpuffer untersuchten. Die Verhältnisse liegen aber hier insofern anders, als in diesen Pufferlösungen die Aktivität der *H*-Ionen nicht allein durch die Art und Konzentration der vorhandenen Neutralsalze in direkter Weise bestimmt wird, sondern noch dazu in indirekter Weise dadurch, dass die Neutralsalze auch die Aktivität der Anionen der Puffersäure beeinflussen, welche wiederum nach dem Massenwirkungsgesetz auf die Aktivität der *H*-Ionen von Einfluss ist. Untersuchungen über die Änderung des Potentials einer stark verdünnten *HCl* durch Neutralsalze finden sich auch in der zuletzt genannten Arbeit von Michaelis

[1]) Noch einige weitere Literaturangaben finden sich in der letzten Mitteilung von Poma (13).

und Kakinuma. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wichen in einer so auffälligen Weise von den sehr eindeutigen Resultaten mit den Pufferlösungen ab, dass wir auf die Dauer die dort gegebene Erklärung dieses Verhaltens nicht als ausreichend empfinden konnten. Wir entschlossen uns deshalb zu dieser vorliegenden Nachuntersuchung, bei der wir auf besondere Reinheit der verwendeten Neutralsalze Wert legten.

In Anbetracht des Umstandes, dass in jener Arbeit 0·002 norm. *HCl*-Lösungen benutzt wurden, musste jede noch so geringe Verunreinigung der Neutralsalze durch einen Überschuss ihres sauren oder basischen Bestandteiles schwer ins Gewicht fallen. Aus demselben Grunde lassen wir jetzt auch die Untersuchungen an den allerverdünntesten *HCl*-Lösungen fallen und beschränken uns auf die Konzentration 0·01 norm. Höhere Konzentrationen entsprächen nicht genau unserer Fragestellung, welche wir noch einmal in folgender Weise präzisieren wollen: „In welcher Weise wird die potentiometrisch gemessene Aktivität der *H*-Ionen durch die Art und die Konzentration fremder Ionen beeinflusst, unter der Voraussetzung, dass die Konzentration der *H*-Ionen sehr klein ist gegenüber der der fremden Ionen?“ Diese Fragestellung hat mit Rücksicht auf die Ionenaktivitätstheorie, wie sie Bjerrum entwickelt hat, eine besondere Bedeutung. Gegen die Reinheit der Versuchsbedingungen verstösst bei unserer Anordnung nur der Umstand, dass auch stets *Cl*-Ionen in der Konzentration 0·01 norm. zugegen sind. Aber diese dürfen wir wohl gegenüber den anderen vorhandenen Ionen der angewendeten Neutralsalze als belanglos betrachten, wenn jene anderen Ionen in wesentlich grösserer Konzentration zugegen sind. Aus diesem Grunde erstreckten wir den Konzentrationsbereich der angewandten Neutralsalze nicht unterhalb 0·1 norm.; andererseits aber auch nicht über 0·9 norm., weil sonst die Elimination des Diffusionspotentials zweifelhaft wird; nur für *KCl*, bei welchem diese Schwierigkeit fortfällt, erstreckten wir die Versuche auf höhere Konzentrationen.

2. Technik.

Die Potentialmessungen wurden im allgemeinen nach einer schon früher in allen Einzelheiten genau beschriebenen Versuchsanordnung[1]) vorgenommen. Folgende Abweichungen der Technik mögen besonders

[1]) L. Michaelis und A. Gyemant, Biochem Zeitschr. **109**, 165 (1920) und L. Michaelis, Praktikum der physik. Chemie, Berlin 1922. 2. Aufl.; besonders S. 157 ff.

erwähnt werden. Da der Unterschied des Potentials vor und nach Zusatz des Neutralsalzes oft sehr klein ist, hielten wir es nicht für günstig, die gewöhnliche Versuchsanordnung beizubehalten, welche auf einem Differenzverfahren beruht. Man misst in der Regel nacheinander den Potentialunterschied erst der einen, dann der anderen Lösung gegen eine Kalomelelektrode und subtrahiert die beiden EMK. Die direkt gemessenen Werte würden in unseren Fällen von der Grössenordnung eines halben Volts sein, die zu erwartenden Differenzen aber von der Grössenordnung weniger Millivolt. Kleine Fehler der Messungen, welche etwa durch eine geringe Ungleichheit der Temperatur in beiden Fällen oder dergleichen enstehen könnten, würden sich bei dem Differenzverfahren zu wesentlichen Fehlern summieren können. Wir zogen des daher vor, als Ableitungselektrode eine solche Elektrode zu wählen, welche einen möglichst kleinen Potentialunterschied gegen das zu messende Potential hat. Wir wählten als Ableitungselektrode deshalb keine Kalomelelektrode, sondern eine Wasserstoffelektrode mit 0·01 norm. HCl + 1 norm. KCl. Beide Elektroden befanden sich in einem Luftthermostaten, welcher innerhalb 19 bis 20° auf eine bestimmte, in den Protokollen jedesmal vermerkte Temperatur eingestellt wurde. Die Diffusionspotentiale wurden stets nach der kürzlich von Michaelis und Fujita[1]) beschriebenen Methode ausgeschaltet. An einigen Beispielen überzeugten wir uns nochmals, dass die Methode praktisch zu demselben Resultat führt wie die bekannte Extrapolationsmethode von Bjerrum.

3. Resultate.

Sämtliche untersuchten Flüssigkeiten enthalten HCl in einer Konzentration von 0·01 Mol pro Liter der definitiven Mischung, und ausserdem wechselnde Arten und Mengen Neutralsalz. Gemessen wurde immer der Potentialunterschied gegen 0·01 norm. HCl + 1 norm. KCl, in den Protokollen und Diagrammen dagegen ist der hiernach berechnete Unterschied des Potentials gegen salzfreie 0·01 norm. HCl bzw der hiernach berechnete Unterschied im p_H gegen dieselbe notiert. Das p_H wurde aus diesem Potentialunterschied in üblicher Weise berechnet, nach der Formel

$$p_{H_1} - p_{H_2} = \frac{\text{EMK}}{0{\cdot}0002 \cdot T}.$$

Die Resultate sind folgende: betrachten wir zunächst die Wirkung der einwertigen Alkaliionen in Form ihrer Chloride, welche in Tabelle 1

[1]) Biochem. Zeitschr. **142**, 398 (1923).

und in Diagramm 1 dargestellt sind. Das Auffälligste ist zunächst, dass die Wirkung der verschiedenen Alkaliionen überhaupt verschieden ist; die Ionen ordnen sich in bezug auf ihre Wirksamkeit in eine Reihe gemäss dem Atomgewicht. In niedrigen Konzentrationen bis etwa 0·3 norm. steigt die Wirksamkeit von *Li* bis *Rb*, wobei *Li* praktisch überhaupt wirkungslos ist. Verfolgt man die Wirkung über weitere Konzentrationsintervalle, so erkennt man ein Maximum in der Gegend von 0·2 bis 0·3 norm. Die Senkung nach diesem Maximum erfolgt in einer Reihenfolge entgegen dem Atomgewicht, und schon in dem von uns untersuchten Konzentrationsintervall überschreitet die Kurve bei *Li* und *Na* sogar den Nullwert, d. h. *LiCl* und *NaCl* in Konzentrationen oberhalb 0·5 norm. machen die Lösung „saurer" als sie ohne Salz ist, wofern wir überhaupt daran festhalten wollen, das p_H als Massstab für die Acidität zu definieren. Dieser Befund ist auf keine Weise mit der älteren Annahme zu vereinen, dass die Dissoziation der *HCl* durch die Gegenwart von Chloriden vermindert wird. Sämtliche untersuchten Salze wurden aus den besten Präparaten von Kahlbaum durch nochmalige Umkristallisierung erhalten, das benutzte Wasser war frisches, doppelt destilliertes Wasser.

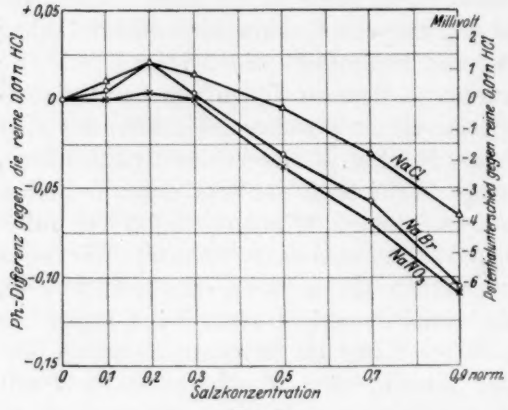


Fig. 1.

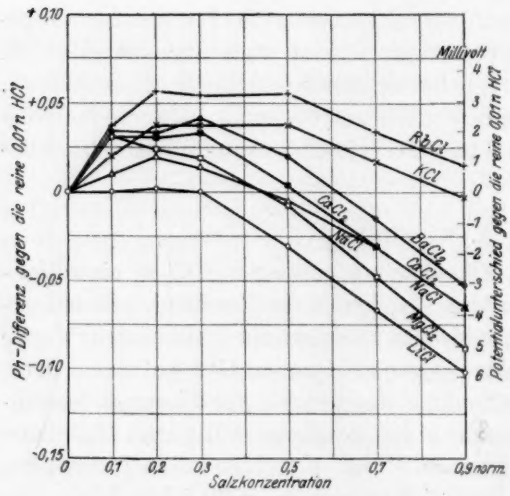


Fig. 2.

Betrachten wir nunmehr die Chloride der Erdalkalimetalle, so ist

zunächst die verhältnissmässig grössere Gleichförmigkeit der verschiedenen Chloride auffällig. Auch bei ihnen zeigt sich eine Maximumbildung in der Gegend von etwa 0·2 äquivalent-norm., und in höheren Konzentrationen überschreiten sie sämtlich den Nullwert, etwa in derselben Weise wie *Na*, aber nicht einmal heranreichend an die Ausschläge bei *LiCl*. Dass die zweiwertigen Metallionen im allgemeinen stärker wirken als die einwertigen, kann keinesfalls behauptet werden.

Vergleichen wir nun verschiedene Anionen in Form ihrer Natriumsalze. Die Auswahl geeigneter Anionen ist beschränkt, weil die Salze unbedingt Neutralsalze sein müssen und das Wasserstoffpotential nicht infolge von sekundären Reaktionen ändern dürfen. Die Untersuchungen

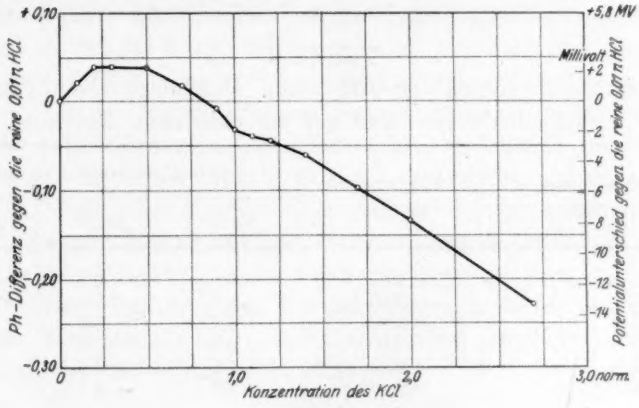


Fig. 3.

beziehen sich nur auf die drei einwertigen Anionen *Cl*, *Br* und NO_3. Das Resultat ist ähnlich wie bei den Kationen, mit einer ähnlichen Maximumbildung in der Gegend von 0·2 norm.

Tabelle 1.

Potential der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz verschiedener *Cl*-Salze mit verschiedenen einwertigen Kationen.

Konzentration der Salze	Temperatur in Grad	Potentialunterschied in Millivolt			
		LiCl	*NaCl*	*KCl*	*RbCl*
0·1 norm.	19·5	0	0·6	1·3	2·2
0·2 „	19·5	0·1	1·2	2·2	3·3
0·3 „	20·0	0	0·8	2·2	3·2
0·5 „	20·0	−1·8	−0·3	2·2	3·2
0·7 „	20·0	−3·9	−1·8	1·1	2·0
0·9 „	20·0	−5·9	−3·8	−0·2	0·9

Tabelle 2.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz verschiedener *Cl*-Salze mit verschiedenen zweiwertigen Kationen.

Konzentration der Salze	Temperatur in Grad	Potentialunterschied in Millivolt		
		$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$
0·1 norm.	19·0	1·8	1·8	1·9
0·2 „	19·0	1·4	1·8	1·9
0·3 „	20·0	1·1	2·0	2·4
0·5 „	20·0	— 0·4	0·2	1·2
0·7 „	20·0	— 2·8	— 1·8	— 0·9
0·9 „	20·0	— 5·1	— 3·8	— 3·0

Tabelle 3.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz verschiedener *Na*-Salze mit verschiedenen Anionen.

Konzentration der Salze	Temperatur in Grad	Potentialunterschied in Millivolt		
		$NaCl$	$NaBr$	$NaNO_3$
0·1 norm.	19·5	0·6	0·3	0
0·2 „	20·0	1·2	1·2	0·2
0·3 „	20·0	0·8	0·2	0
0·5 „	20·0	— 0·3	— 1·8	— 2·2
0·7 „	19·5	— 1·8	— 3·3	— 4·0
0·9 „	20·0	— 3·8	— 6·1	— 6·3

Tabelle 4.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz von *KCl* in verschiedener Konzentration.

Konzentration der Salze	Temperatur in Crad	Potentialunterschied in Millivolt
0·1 norm.	19·5	1·3
0·2 „	19·5	2·2
0·3 „	20·0	2·2
0·5 „	20·0	2·2
0·7 „	20·0	1·1
0·9 „	20·0	— 0·2
1·0 „	20·0	0
1·1 „	20·0	— 0·4
1·2 „	20.0	— 0·6
1·4 „	20·0	— 1·7
1·7 „	19·5	— 3·8
2·0 „	18·0	— 5·9
2·7 „	18·0	— 11·4

In diesen Versuchen beschränkten wir uns auf ein Konzentrationsbereich der Neutralsalze bis 0·9 norm. aufwärts. In noch höheren Konzentrationen wird wohl die vollkommene Eliminierung des Diffusionspotentials zweifelhaft. Die meisten der in der Literatur vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf viel höhere Konzentrationen. Die erhaltenen Ausschläge sind zwar so gross, das fehlerhafte Berücksichtigungen des Diffusionspotentials nicht schwer ins Gewicht fallen, aber immerhin ist die absolute Grösse der erhaltenen Zahlen etwas zweifelhaft. Bei *KCl* kommt eine wesentliche Störung durch ein Diffusionspotential überhaupt nicht in Betracht, die Resultate sind am reinsten. Bei diesem einen Elektrolyten erstreckten wir die Untersuchungen deshalb bis zu einer Konzentration von 2·7 norm. Die Versuche sind in Tabelle 4 und in Diagramm 3 wiedergegeben. In diesen hohen Konzentrationen sind die Ausschläge viel grösser; wollten wir das Resultat in der früher üblichen Weise deuten, so müssten wir z. B. sagen, dass eine Lösung von 0·01 Molen *HCl* in einem Liter 2·7 norm. *KCl*-Lösung eine *H*-Ionenkonzentration = 0·016 norm. hat, ein Paradoxon, an dem man die Hinfälligkeit der früheren Auffassung ohne weiteres erkennt. Man müsste geradezu annehmen, dass das *KCl* einschliesslich seines Hydratwassers etwa 375 ccm von dem Liter für sich fest in Beschlag legt und nur 625 ccm von dem Liter als eine *HCl*-Lösung zu betrachten wäre. Es ist aber nicht empfehlenswert, eine solche Erklärung zu wörtlich zu nehmen.

Literatur.

1. Akerlöf, G., Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 260 (1922).
2. Falk, J. S., Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **17**, 210 (1920).
3. Starned, H. S., Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460 (1915).
4. Starned, H. S., Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1986 (1916).
5. Mc Bain, J. W. and Coleman, F. C., Journ. Chem. Soc. **105**, 1517 (1914).
6. Poma, G., Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 55 (1912).
7. Poma, G., Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 671 (1914).
8. Poma G., und Patroni, A., Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 196 (1914).
9. Thomas, A. W. and Baldwin, M. E., Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1981 (1919).
10. Arkadjew, W. A., Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 192 (1923).
11. Michaelis, L. und Krüger, R., Biochem. Zeitschr. **119**, 307 (1921).
12. Michaelis, L. und Kakinuma, K., Biochem. Zeitschr. **141**, 394 (1923).
13. Poma, G., Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 329 (1923).

Zweiter Teil.

Die Wirkung von Salzgemischen.

Es entstand nunmehr die Frage, in welcher Weise die Wirkung verschiedener, gleichzeitig vorhandener Salze sich kombiniert. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt, von denen die erste genauer erläutert werden soll, während die folgenden aus den Tabellen und Diagrammen danach ohne weiteres verständlich sein werden. Es wurde das Potential eines 0·01 norm. *HCl* gemessen, welche stets Neutralsalze von insgesamt 1·4 äquivalent-normaler Konzentration enthielt. Die Salze waren ein Gemisch von *KCl* und $CaCl_2$. In Diagramm 4 ist auf der Abszisse das Mischungsverhältnis von *KCl* und $CaCl_2$ angegeben, die Ordinate gibt das Potential immer bezogen auf das Potential einer salzfreien 0·01 norm. *HCl*, die Resultate sind auf der untersten der 3 Kurven angegeben. Diese ist praktisch eine gerade Linie. Die mit „*KCl*" bezeichnete Kurve gilt für dieselben Lösungen, wenn das jeweilige vorhandene $CaCl_2$ weggelassen wurde, und die Kurve „$CaCl_2$" gilt für die Lösungen, wenn das *KCl* fortgelassen wurde. Wie man sieht, ist die Wirkung der Salzkombination nicht eine Addition der beiden einzelnen Salzwirkungen, aber eine Addition der Wirkungen in einem anderen Sinne ist leicht zu erkennen. Wenn man zu der salzfreien Lösung die *KCl*-Menge *a* die $CaCl_2$-Menge *b* hinzufügt, so ist die Gesamtwirkung auf das Potential nicht die Summe der Wirkung von *a* und der von *b*, sondern es verhält sich folgendermassen. Wenn man zu der *KCl*-Menge *a* und die $CaCl_2$-Menge *b* hinzufügt, so ist die Wirkung dieselbe, als ob man erst statt der *KCl*-Menge *a* eine $CaCl_2$-Menge hinzugefügt hätte, welche die gleiche Wirkung auf das Potential hat wie die *KCl*-Menge *a*, und dann noch dazu die $CaCl_2$-Menge *b*. So ergibt sich der geradlinige Verlauf unserer Kurven für die Mischungen. Sehr demonstrativ für dieses Verhalten ist Diagramm 5 für Mischungen von *NaCl* und $CaCl_2$. Diese beiden Salze haben, allein genommen, in 1·4 norm. Konzentration praktisch die gleiche Wirkung auf das Potential. Daher ist bei den Mischungsversuchen die Kurve (die unterste der 3 Kurven) nicht nur linear, sondern sogar horizontal. Das Potential einer Lösung, welche *NaCl* und $CaCl_2$ insgesamt in 1·4 norm. Konzentration enthält, ist unabhängig von dem Mischungsverhältnis der beiden Salze. Die anderen Versuchsreihen mit $NaCl + KCl$, in einer Gesamtkonzentration von 1·4 norm. (Diagramm 6), sowie mit $KCl + CaCl_2$ in einer Gesamtkonzentration von 1·0 norm. (Diagramm 7) erklären sich nun von selbst.

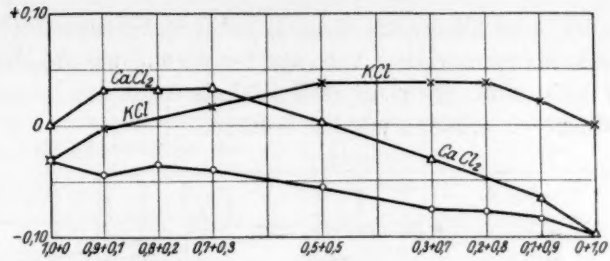


Fig. 4.

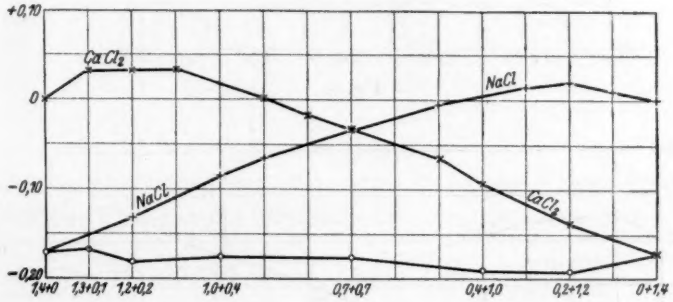


Fig. 5.

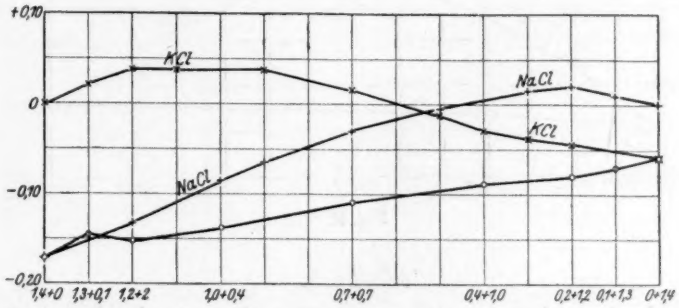


Fig. 6.

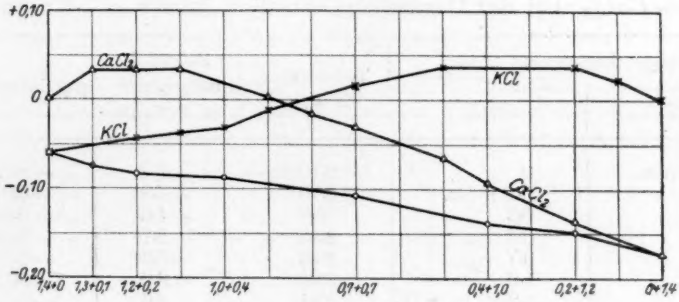


Fig. 7.

Interessant ist, dass (Diagramm 8) auch bei dem Versuch $CaCl_2 + KCl$ in einer Gesamtkonzentration von nur 0·6 norm., wo die Ausschläge schon sehr klein sind, die gleichen Verhältnisse aus den Experimenten auch noch deutlich erkannt werden können.

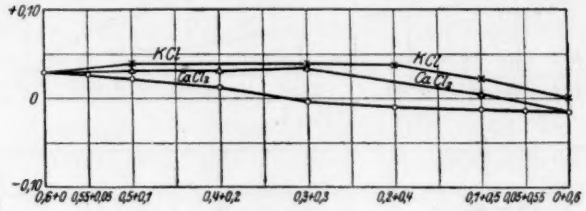


Fig. 8.

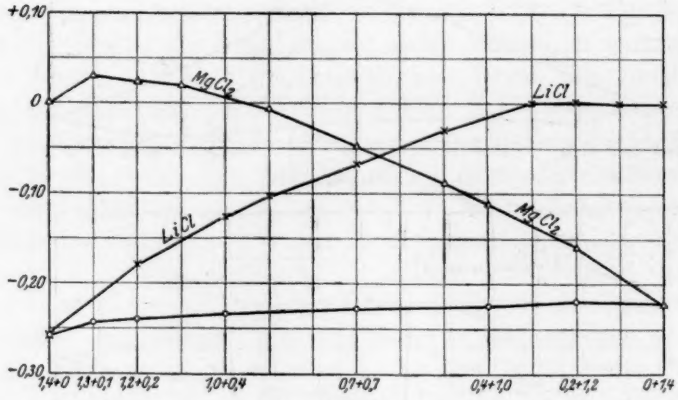


Fig. 9.

Tabelle 5.

Potentialunterschied der 0·01 norm. HCl-Lösung beim Zusatz von $KCl + CaCl_2$, bei der Gesamtkonzentration immer = 1·4 norm.

Äquivalentkonzentration des		Temperatur in Grad	Potential-unterschied in Millivolt	p_H-Unterschied
KCl	$CaCl_2$			
1·4 norm.	0	20·0	− 3·5	− 0·060
1·3 „	0·1 norm.	20·0	− 4·3	− 0·074
1·2 „	0·2 „	20·0	− 4·8	− 0·083
1·0 „	0·4 „	20·0	− 5·1	− 0·088
0·7 „	0·7 „	20·0	− 6·2	− 0·107
0·4 „	1·0 „	20·0	− 8·0	− 0·138
0·2 „	1·2 „	20·0	− 8·6	− 0·148
0 „	1·4 „	20·0	− 9·5	− 0·174

Tabelle 6.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz von $NaCl + CaCl_2$, bei der Gesamtkonzentration immer = 1·4 norm.

Äquivalentkonzentration des		Temperatur in Grad	Potential-unterschied in Millivolt	p_H-Unterschied
NaCl	$CaCl_2$			
1·4 norm.	0	19·0	— 9·8	— 0·173
1·3 „	0·1 norm.	19·5	— 9·5	— 0·168
1·2 „	0·2 „	19·5	— 10·2	— 0·180
1·0 „	0·4 „	19·5	— 10·0	— 0·175
0·7 „	0·7 „	19·5	— 10·0	— 0·175
0·4 „	1·0 „	19·5	— 10·8	— 0·186
0·2 „	1·2 „	19·5	— 10·9	— 0·192
0	1·4 „	20·0	— 9·5	— 0·174

Tabelle 7.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz von $NaCl + KCl$, bei der Gesamtkonzentration immer = 1·4 norm.

Äquivalentkonzentration des		Temperatur in Grad	Potential-unterschied in Millivolt	p_H-Unterschied
NaCl	*KCl*			
1·4 norm.	0	19·0	— 9·8	— 0·173
1·3 „	0·1 norm.	19·5	— 8·2	— 0·145
1·2 „	0·2 „	20·0	— 8·6	— 0·152
1·0 „	0·4 „	20·0	— 7·8	— 0·138
0·7 „	0·7 „	20·0	— 6·1	— 0·109
0·4 „	1·0 „	20·0	— 4·9	— 0·088
0·2 „	1·2 „	20·0	— 4·4	— 0·080
0·1 „	1·3 „	20·0	— 4·0	— 0·069
0	1·4 „	20·0	— 3·5	— 0·060

Tabelle 8.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz von $KCl + CaCl_2$, bei der Gesamtkonzentration immer = 1·0 norm.

Äquivalentkonzentration des		Temperatur in Grad	Potential-unterschied in Millivolt	p_H-Unterschied
KCl	$CaCl_2$			
1·0 norm.	0	19·5	— 1·8	— 0·032
0·9 „	0·1 norm.	19·5	— 2·6	— 0·045
0·8 „	0·2 „	19·5	— 2·0	— 0·034
0·7 „	0·3 „	19·5	— 2·3	— 0·040
0·5 „	0·5 „	19·5	— 3·2	— 0·055
0·3 „	0·7 „	19·5	— 4·3	— 0·074
0·2 „	0·8 „	19·5	— 4·4	— 0·076
0·1 „	0·9 „	19·5	— 4·8	— 0·083
0	1·0 „	19·5	— 5·4	— 0·093

Tabelle 9.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz von $KCl + CaCl_2$, bei der Gesamtkonzentration immer = 0·6 norm.

Äquivalentkonzentration des		Temperatur in Grad	Potentialunterschied in Millivolt	p_H-Unterschied
KCl	$CaCl_2$			
0·60 norm.	0	19·5	1·6	0·028
0·55 „	0·05 norm.	19·5	1·5	0·026
0·50 „	0·10 „	20·0	1·2	0·021
0·40 „	0·20 „	20·0	0·7	0·012
0·30 „	0·30 „	20·0	— 0·1	— 0·003
0·20 „	0·40 „	20·0	— 0·6	— 0·010
0·10 „	0·50 „	20·0	— 0·7	— 0·012
0·05 „	0·55 „	20·0	— 0·8	— 0·014
0	0·60 „	20·0	— 0·9	— 0·016

Tabelle 10.

Potentialunterschied der 0·01 norm. *HCl*-Lösung beim Zusatz von *LiCl* und $MgCl_2$, bei der Gesamtkonzentration immer = 1·4 norm.

Äquivalentkonzentration des		Temperatur in Grad	Potentialunterschied in Millivolt	p_H-Unterschied
LiCl	$MgCl_2$			
1·4 norm.	0	19·0	— 14·9	— 0·257
1·3 „	0·1 norm.	19·0	— 14·1	— 0·243
1·2 „	0·2 „	19·5	— 13·9	— 0·240
1·0 „	0·4 „	20·0	— 13·6	— 0·234
0·7 „	0·7 „	20·0	— 13·3	— 0·229
0·4 „	1·0 „	20·0	— 13·0	— 0·224
0·2 „	1·2 „	20·0	— 12·7	— 0·219
0	1·4 „	20·0	— 13·0	— 0·224

Nagoya (Japan), Biochemisches Institut der „Aichi" Medizinischen Universität.
1. März 1924.

I. Wärmekapazität wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

Von

M. Wrewsky und A. Kaigorodoff.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 24.)

Um die Ergebnisse der Thermodynamik auf Vorgänge der Verdampfung flüssiger binärer Gemische anwenden zu können, brauchen wir bekanntlich genauere Angaben über die Partialdrucke und über die Wärmetönung, die bei der Bildung wässeriger Lösungen verschiedener Zusammensetzung auftreten, sowie auch die Abhängigkeit dieser beiden Grössen von der Temperatur.

Das bis dahin bekannt gewordene Untersuchungsmaterial ist sehr unvollständig. Die Versuche zur Charakterisierung des Lösungsvorganges sind ausschliesslich bei Zimmertemperatur gemacht worden, es fehlen also jegliche Angaben für höhere Temperaturen, die mit den Messungen des Dampfdruckes in Zusammenhang gebracht werden könnten. Ferner sind auch die Resultate für die Druckmessungen und vor allen für die Zusammensetzung des Dampfes von Gemischen sehr lückenhaft. Unsere über Wärmekapazitäten, Bildungswärmen und Dampfdrucke angestellten Untersuchungen sollen es ermöglichen, das Problem vom Standpunkt der Thermodynamik zu behandeln.

Entsprechend dem oben entwickelten Plane musste zu allererst eine Untersuchungsmethode gefunden werden, die es gestatten würde, die Wärmekapazitäten und die Bildungswärmen auch bei höheren Temperaturen zu messen, d. h. unter Bedingungen, unter denen infolge starker Verdampfung der Lösung die übrigen kalorimetrischen Methoden nicht anwendbar sind. Um den störenden Einfluss der Verdampfung

auszuschalten, wählten wir die elektrische Erwärmung, die es gestattet, in geschlossenen Gefässen zu arbeiten. Zur Erwärmung der Elektrolyte kann eine Metallspirale nicht verwendet werden. Wir ersetzten deswegen den Metalldraht durch eine spiralförmig gebogene und mit Quecksilber gefüllte Glaskapillare.

Der Widerstand der Quecksilbersäule betrug 1·4 Ohm. Durch diese Anordnung konnten 500 kg Wasser durch einen Strom von 4 Amp. und 6 Vol. in drei Minuten auf 2° erwärmt werden. Bei schneller Durchmischung mittels eines Rührers trat bereits nach 0·5 bis 1 Min. nach Stromunterbrechung eine regelmässige Temperaturabnahme ein. Die Stromstärke und die Spannung wurden mit einer Genauigkeit von 0·005 und die Temperatur bis zu $^1/_{500}$ Grad gemessen. Die Versuche wurden in einem dünnwandigen Kolben (Fig. 1), der mit einem Gummistopfen verschlossen war, ausgeführt. In dem Gummistopfen waren befestigt: das Thermometer, die beiden Enden des Heizapparates und der Rührer, der durch einen Quecksilberverschluss abgedichtet war. Der Kolben befand sich im Kalorimeter nach Bose[1]).

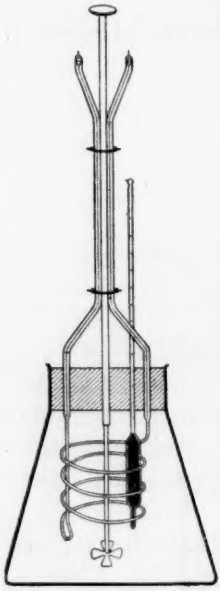


Fig. 1.

Das durch alle Teile desselben zirkulierende Wasser ermöglichte es, die Temperatur im Kalorimeter bis $^1/_{20}$ Grad konstant zu halten.

Die Wärmekapazitäten wässeriger Lösungen von HCl und NH_3 wurden bei Temperaturen von 3°, 20°, 40° und 60° bestimmt. Für jede dieser Temperaturen wurde der Wasserwert des Kalorimeters gemessen. Für die spezifische Wärme des Wassers wurden die Werte von Kallendar und Barnes angenommen, wobei als Einheit die spezifische Wärme des Wassers bei 20° galt.

Die Lösungen des Ammoniaks sind, soweit mir bekannt ist, nur von Thomsen untersucht worden. Er beschränkte seine Untersuchungen auf eine Temperatur von 18° und ein sehr enges Konzentrationsintervall und fand folgende Werte für die spezifische Wärme c:

$$0{\cdot}93\,\%\ NH_3\ \ c = 0{\cdot}999$$
$$1{\cdot}82\,\%\ NH_3\ \ c = 0{\cdot}999$$
$$2{\cdot}96\,\%\ NH_3\ \ c = 0{\cdot}997.$$

[1]) Nachricht v. d. K. Ges. zu Göttingen, II. Abt. 280 (1906).

Unsere Versuche bei ähnlichen Konzentrationen ergaben:

1·47 % NH_3 $c = 0{\cdot}998$
2·87 % NH_3 $c = 1{\cdot}001$
4·02 % NH_3 $c = 1{\cdot}001$.

Die spezifische Wärme von Salzsäure ist von Thomsen bei Konzentrationen von 1·99 % bis 16·86 % untersucht worden. Vergleichen wir seine Werte (I.) mit den unserigen (II.), so finden wir auch hier gute Übereinstimmung:

	I.	II.
1·99 % *HCl*	0·964	0·964
3·90 % *HCl*	0·932	0·931
9·21 % *HCl*	0·855	0·851
16·86 % *HCl*	0·749	0·748.

Die spezifischen Wärmen konzentrierterer Lösungen bei höheren Temperaturen können mit den von anderen Autoren angegebenen nicht verglichen werden; da aber die Hauptfehlerquelle — die Abkühlung der Lösungen infolge Verdampfung — durch die Anwendung geschlossener Gefässe beseitigt wurde, so liegt kein Grund vor, diesen Messungen eine geringere Genauigkeit beizumessen. Darauf weisst auch die gute Übereinstimmung der bei Kontrollversuchen erhaltenen Resultate hin[1]).

In den angeführten Tabellen 1 und 2 sind die Wärmekapazitäten von *HCl*- und NH_3-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Die Werte sind in den meisten Fällen Mittelwerte zweier oder mehrerer Bestimmungen.

Tabelle 1.

Wärmekapazität wässeriger Lösungen von *HCl*

3·3°		20·5°		40·4°		60·5°	
% *HCl*	Wärmekapazität	% *HCl*	Wärmekapazität	% *HCl*	Wärmekapazität	% *HCl*	Wärmekapazität
37·7	0·5665	37·7	0·5825	37·7	0·6044	34·78	0·6357
31·72	0·5973	31·72	0·6097	31·72	0·6220	31·72	0·6455
25·81	0·6437	25·81	0·6570	25·81	0·6667	25·5	0·6858
21·49	0·6851	21·49	0·6966	21·49	0·7107	21·49	0·7230
15·5	0·7520	15·5	0·7627	15·5	0·7765	10·20	0·8541
10·2	0·8264	10·2	0·8348	10·2	0·8425		
4·0	0·9282	4·0	0·9286	8·14	0·8722		
				4·0	0·9304		
				0·6	0·9845		

[1]) Die Einzelheiten findet der Leser in dem Aufsatz von M. Wrewsky und Kaigorodoff, Journ. d. russ. Chem. Ges. **54**, 336 (1922).

Tabelle 2.

Wärmekapazität wässeriger Lösungen von NH_3.

2·4°		20·6°		41°		60·9°	
% NH_3	Wärme-kapazität	% NH_3	Wärme-kapazität	% NH_3	Wärme-kapazität	% NH_3	Wärme-kapazität
1·39	1·0067	1·47	0·9880	1·47	0·9993	2·87	1·0064
2·88	1·0038	2·87	1·0011	3·98	1·0034	8·2	1·0176
3·78	1·0027	4·02	1·0013	8·18	1·0109	12·26	1·0269
15·80	0·9772	8·53	1·0005	14·78	1·0214		
23·70	0·9674	15·07	0·9946	20·97	1·0274		
30·12	0·9659	24·05	0·9988				
40·10	0·9949	30·11	1·0084				
		32·3	1·0128				

Die auf Fig. 2 dargestellten Kurven geben die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Konzentration wieder. Mit Zunahme des Prozentgehaltes sinkt die Wärmekapazität der Lösung. Diese Erscheinung tritt bei allen Temperaturen zutage.

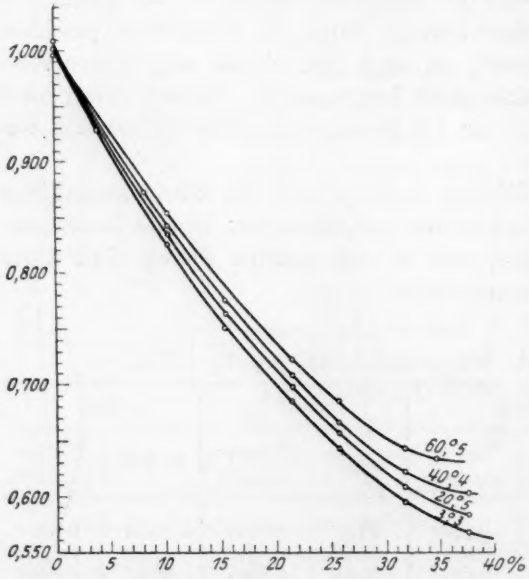


Fig. 2.

Die Änderung der spezifischen Wärme wässeriger Lösungen des Chlorwasserstoffes mit dem Prozentgehalt an Säure bei verschiedenen Temperaturen.

Beim Ammoniak finden wir ein etwas anderes Bild (vgl. Fig. 3). Die 2·4°-Isotherme zeigt bei Konzentrationen von etwa 25% ein stark ausgeprägtes Minimum; bei höheren Konzentrationen tritt wiederum eine Zunahme der Wärmekapazität ein. Die Kurve für 20·7° hat im Konzentrationsintervall von 0% bis 8% einen vom Prozentgehalt unabhängigen Verlauf und fällt mit der des reinen Wassers zusammen. Bei konzentrierteren Lösungen ist eine Zunahme der Wärmekapazität mit Zunahme des Prozentgehaltes zu verzeichnen.

Bei höheren Temperaturen tritt keine Abnahme der Wärmekapazität ein; im Gegenteil, die spezifische Wärme steigt während eines grossen Konzentrationsintervalles, angefangen von den schwächsten Lösungen, nahezu proportional dem Prozentgehalt an NH_3. Die 41°-Isotherme hat bis zu einer Konzentration von 15 % einen geradlinigen Verlauf, bei noch höheren Konzentrationen neigt sich die Kurve etwas zur Abszissenachse. Bei der Temperatur von 60·9° ändert sich die Wärmekapazität streng proportional der Konzentration, dies gilt auch für die bei dieser Temperatur an Gas gesättigten Lösungen.

Einen charakteristischen Verlauf haben die Kurven beider Systeme im Bereiche schwacher Konzentrationen. Während bei Lösungen, die

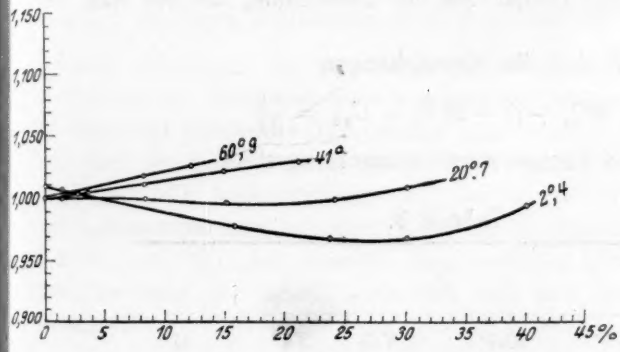


Fig. 3.

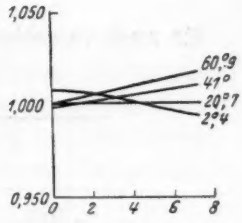


Fig. 4.

Die Änderung der Wärmekapazität wässeriger Lösungen des Ammoniaks mit dem Prozentgehalt an Gas bei verschiedenen Temperaturen.

mehr als 2 bis 3 % HCl bzw. 5 % NH_3 enthalten, die Wärmekapazität mit steigender Temperatur zunimmt, sinkt sie stets bei Lösungen mit geringerem Prozentgehalt.

Verfolgen wir einmal nach Fig. 4, auf der der Anfang der Kurven der Fig. 3 vergrössert gezeichnet ist, die Änderung der Wärmekapazität mit steigender Temperatur, so werden wir finden, dass die Wärmekapazität während einer Temperaturerhöhung von 2·4° bis 41° abnimmt, von der darüberliegenden Temperatur ab dagegen ansteigt. Bei einer 3 % NH_3-Lösung sinkt die Wärmekapazität nur während einer Temperaturerhöhung von 2° bis 20°. Bei einer 5 % NH_3-Lösung ist überhaupt keine Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur zu beobachten. Der Wendepunkt liegt also für konzentrierte Lösungen bei einer tieferen Temperatur als für verdünnte und verschwindet bei noch höheren Konzentrationen vollständig.

Diese Tatsachen finden ihre Erklärung in dem bei verdünnten Lösungen auftretenden Minimum der spezifischen Wärme, welches auch bei reinem Wasser beobachtet wurde und nach den Messungen von Kallendar und Barnes bei einer Temperatur von 40° liegt. Mit steigender Konzentration werden die Grenzen für den entgegengesetzten Temperatureinfluss immer enger, bis bei weiterer Erhöhung der Konzentration das Minimum verschwindet.

Vergleichen wir die experimentell gefundenen Werte für die Wärmekapazitäten von *HCl*- und NH_3-Lösungen mit den nach der Mischungsregel berechneten, so finden wir, dass die Lösungen von *HCl* und NH_3 zwei verschiedenen Klassen von Lösungen angehören: bei *HCl* ist die Wärmekapazität kleiner als die berechnete, die des NH_3 dagegen grösser.

In der Tabelle 3 sind die Abweichungen

$$x C_a + (1 - x) C_b - C_{ab} = \frac{dq}{dt}$$

für zwei verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 3.

	$\frac{dq}{dt}$				
% *HCl*	3·3°	60·5°	% NH_3	2·4°	41°
2	0·024	0·012	2	— 0·009	— 0·013
6	0·064	0·037	6	— 0·020	— 0·038
10	0·095	0·062	10	— 0·032	— 0·064
14	0·119	0·080	14	— 0·044	— 0·090
18	0·136	0·094	18	— 0·057	— 0·116
22	0·146	0·102	22	— 0·073	— 0·137
26	0·151	0·106	26	— 0·090	
30	0·151	0·101	30	— 0·110	
34	0·143	0·084	34	— 0·136	
38	0·128	0·055	38	— 0·168	

Bei den Salzsäurelösungen ist der Quotient $\frac{dq}{dt}$ positiv, mit steigender Temperatur wird die Wärmetönung der Auflösung von *HCl* in Wasser grösser. Beim NH_3 tritt der entgegengesetzte Fall ein. Darin besteht der hauptsächliche Unterschied dieser beiden Systeme.

Die für *HCl*-Lösungen geltenden Werte von $\frac{dq}{dt}$ erreichen bei einer Konzentration von 25 bis 30% ein Maximum, um bei noch höheren Konzentrationen wiederum abzunehmen.

Der Verlauf der diesbezüglichen Kurven lässt vermuten, dass bei Lösungen von höherer Konzentration, als die von uns untersuchten, der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung negative Werte annehmen wird. Mit anderen Worten: die Abweichung der tatsächlichen Wärmekapazität von der berechneten wird bei höheren Konzentrationen für *HCl*- und NH_3-Lösungen dem Vorzeichen nach gleich sein. Damit verschwindet aber der früher betonte prinzipielle Unterschied dieser beiden Systeme. Ferner ist noch zu beachten, dass in beiden Systemen für alle Konzentrationen eine Abnahme der Grösse $\frac{dq}{dt}$ mit zunehmender Temperatur stattfindet: bei *HCl*-Lösungen nimmt der positive Wert von $\frac{dq}{dt}$ ab, beim Ammoniak steigt der negative Wert des Quotienten. Daraus ziehen wir die allgemeine Schlussfolgerung: der Temperaturkoeffizient der Bildungswärme wässeriger Lösungen von *HCl* und NH_3 ist eine mit steigender Temperatur abnehmende Funktion.

Bei der Untersuchung der Wärmekapazitäten der Lösungen von *HCl* und NH_3 beabsichtigten wir, die für kalorimetrische Messungen der Lösungswärmen erforderlichen Versuchsergebnisse in die Hand zu bekommen. Wir beschränken uns deswegen vorläufig auf eine kurze Beschreibung der Arbeitsmethoden und des erhaltenen Tatsachenmaterials.

II. Die Bildungswärmen wässeriger Lösungen von *HCl* und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen.

Von

M. Wrewsky und N. Sawaritzky.

Die Frage nach der bei der Reaktion zwischen *HCl* bzw. NH_3 und Wasser freiwerdenden Wärmemenge ist von Berthelot und Thomsen eingehend untersucht worden.

Die Wärmetönung, die bei der Reaktion $NH_3 + N_2H_2O$ und $HCl + N_2H_2O$ bei verschiedenen Werten von N_2 auftritt — die sogenannte molekulare Lösungswärme des Gases — ist auf zweierlei Weise bestimmt worden. Erstens durch direkte Auflösung des Gases in einem grossen Volumen Wasser (200 bis 300 Grammol. H_2O auf 1 Grammol Gas), und zweitens aus einer Reihe von Bestimmungen der Verdünnungswärmen, die beim Verdünnen verschieden starker Lösungen bis zu einer Konzentration von NH_3 200 H_2O, bzw. *HCl* 200 H_2O frei werden.

Berechnen wir aus den Versuchsergebnissen von Berthelot die Temperaturerhöhung, die die Verdünnung verschiedener NH_3-Lösungen bis $N_2 = 200$ hervorrufen würde, so finden wir, dass z. B. beim Verdünnen der Lösung $N_2 = 1{\cdot}87$, d. h. von 30·5 % eine Temperaturerhöhung von weniger als 0·15° auftreten würde. Eine 23·9 %ige Lösung gibt nur 0·1°, alle schwächeren Lösungen natürlich noch weniger. Dasselbe kann auch von *HCl*-Lösungen gesagt werden, wenn auch bei diesem System die besagte Fehlerquelle weniger ins Gewicht fällt.

In der Absicht, gerade die Verdünnungswärmen von Lösungen mittlerer und schwächerer Konzentration zu messen, ersetzten wir die Verdünnungsversuche durch Versuche nacheinanderfolgender Auflösung des Gases.

Da die Auflösung des Gases in reinem Wasser und in Lösungen von einem sehr beträchtlichen kalorischen Effekt begleitet wird, so kann jede der Einzelbestimmungen, was die Dauer und die Temperaturerhöhung betrifft, unter normalen, für kalorimetrische Messungen allgemein üblichen Bedingungen gemacht werden.

Konzentrierte Lösungen und Lösungen mittlerer Konzentration, die eine genügende Temperaturerhöhung hervorrufen, wurden in der üblichen Weise untersucht. Die Anwendung beider Methoden auf Lösungen mittlerer Konzentration führte zu gut übereinstimmenden Resultaten.

Für die Lösungsversuche wurde ein dünnwandiger konischer Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt verwendet, welcher durch einen Gummistopfen fest verschlossen wurde. In dem Stopfen war das Thermometer von Boden mit $^1/_{50}°$ Teilung, der Rührer, der durch einen Quecksilberverschluss isoliert wurde, das Gaszuleitungsrohr und ein mit Paraffinöl gefülltes U-Rohr, welches zum Ausgleich des Druckes während der Erhitzung und Abkühlung diente, befestigt. Der ganze Apparat wurde in das Bosesche Kalorimeter gestellt. Zum Vorwärmen des eintretenden Gasstromes diente ein Schlangenrohr, welches sich in dem Wasser zwischen der äusseren doppelwandigen und der inneren einfachen Hülle befand.

Die Verdünnungsversuche wurden in einem dünnwandigen zylindrischen Gefäss vorgenommen, welches durch einen auf einem Gummiring aufliegenden Holzdeckel verschlossen wurde.

In dem Deckel waren befestigt: der Siphon, der mit der gewogenen Menge der Lösung gefüllt war, ein Thermometer und der durch einen Quecksilberverschluss isolierte Rührer. Das aus dem Deckel herausragende Ende des Siphons wurde mit der Schlangenröhre verbunden, welche wiederum mit einem Gummiballon, mittels dessen die Lösung im nötigen Moment zu dem Wasser im Kalorimeter gegeben werden konnte, in Verbindung stand.

Um die bei Zimmertemperatur ermittelten Wärmetönungen mit denen Berthelots vergleichen zu können, führte ich eine Temperaturkorrektion ein und berechnete die Verdünnungswärmen für die von Berthelot untersuchten Konzentrationen[1]).

Der Übergang zu höheren Temperaturen führt keine Änderung der Versuchsbedindungen mit sich, deswegen liegt kein Grund vor, die Resultate dieser Versuche für weniger genau zu halten. Darauf weist

[1]) Loc. cit., S. 526, 469.

Die Verdünnung der NH_3-Lösungen bis 200 H_2O bei 14°.

	cal. gefunden	cal. Berthelot
$NH_3 + 3\,H_2O$	398	385
$NH_3 + 3{\cdot}55\,H_2O$	330	320
$NH_3 + 5{\cdot}77\,H_2O$	194	210
$NH_3 + 9{\cdot}5\,H_2O$	115	20
$NH_3 + 54{\cdot}2\,H_2O$	22	0

Die Verdünnung der HCl-Lösung bis 200 H_2O bei 15°.

	cal. gefunden	cal. Berthelot
$HCl + 3{\cdot}56\,H_2O$	3236	3170
$HCl + 3{\cdot}99\,H_2O$	2949	2865
$HCl + 6{\cdot}7\,H_2O$	1665	1670
$HCl + 10{\cdot}54\,H_2O$	1001	1040
$HCl + 14{\cdot}9\,H_2O$	662	690
$HCl + 22{\cdot}3\,H_2O$	418	420
$HCl + 50{\cdot}4\,H_2O$	173	175

auch der Vergleich der Ergebnisse der Kontrollversuche hin. Die Abweichungen zwischen den bei 40° und 60° erhaltenen Werten mit ein und derselben Lösung sind nicht grösser als die Abweichungen zwischen den bei Zimmertemperatur erhaltenen (Versuchsergebnissen). In den nachstehenden Tabellen sind die wichtigsten Resultate der Lösungs- und Verdünnungsversuche von HCl und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Bei der Berechnung sind folgende Werte für die Molekulargewichte verwendet worden:

$$H_2O = 18{\cdot}016$$
$$NH_3 = 17{\cdot}034$$
$$HCl = 36{\cdot}468.$$

Die molekularen Lösungswärmen von HCl und NH_3 in Wasser, die in den Tabellen 4 und 5 angegeben sind, sind in Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt. Auf den Ordinaten sind die Wärmetönungen in kleinen Kalorien, auf der Abszissenachse die Anzahl Mole H_2O, in denen ein Grammol Gas aufgelöst wurde, abgetragen. In den Figuren sind nur die spezifischen Wärmen von Lösungen, die weniger als 48 Grammol H_2O auf ein Grammol Gas enthalten, angegeben, wobei der Massstab der Ordinate beim NH_3-Diagramm grösser als der für HCl ist.

Tabelle 4.

Die molekularen Lösungswärmen von HCl in Wasser.

3·6°		21·5°	
$HCl + 304\ H_2O$	16964	$HCl + 299\ H_2O$	17560
„ + 145 „	16950	„ + 151 „	17480
„ + 61·8 „	16915	„ + 103 „	17410
„ + 48·6 „	16903	„ + 70·1 „	17370
„ + 40·7 „	16865	„ + 55·9 „	17310
„ + 33·7 „	16810	„ + 3·39 „	13844
„ + 29·2 „	16770	„ + 3·39 „	13844
„ + 25·7 „	16729	„ + 4·63 „	14866
„ + 23·0 „	16705	„ + 4·63 „	14858
„ + 20·5 „	16656	„ + 5·96 „	15489
„ + 18·7 „	16611	„ + 5·96 „	15486
„ + 17·1 „	16561	„ + 7·96 „	16032
„ + 11·5 „	16206	„ + 7·96 „	16034
„ + 7·96 „	15829	„ + 11·49 „	16511
„ + 5·96 „	16370	„ + 11·49 „	16510
„ + 4·63 „	14780		
„ + 3·39 „	13867		

42°		62·3°	
$HCl + 235\ H_2O$	18220	$HCl + 252\ H_2O$	18666
„ + 113·4 „	18090	„ + 116 „	18532
„ + 75·97 „	17926	„ + 77·1 „	18393
„ + 53·64 „	17846	„ + 56·9 „	18337
„ + 11·49 „	16976	„ + 46·0 „	18257
„ + 5·96 „	15809	„ + 38·9 „	18197
„ + 4·65 „	15129	„ + 33·1 „	18138
„ + 4·65 „	15129	„ + 29·0 „	18075
„ + 3·997„	14646	„ + 25·9 „	18011
„ + 3·67 „	14340	„ + 22·9 „	17934
„ + 3·67 „	14332	„ + 20·9 „	17859
		„ + 19·0 „	17786
		„ + 17·3 „	17707
		„ + 11·5 „	17273
		„ + 7·96 „	16705
		„ + 7·96 „	16701
		„ + 5·96 „	16064
		„ + 5·96 „	16074
		„ + 4·63 „	15344
		„ + 4·63 „	15322
		„ + 4·14 „	14969
		„ + 4·14 „	14968
		„ + 4·14 „	14969
		„ + 3·87 „	14724
		„ + 3·87 „	14718

Tabelle 5.

Molekulare Lösungswärmen des NH_3 in Wasser.

3°		19·9°	
NH_3 + 125·6 H_2O	8571	NH_3 + 91·32 H_2O	8336
„ + 62·85 „	8613	„ + 45·24 „	8314
„ + 30·84 „	8633	„ + 30·53 „	8316
„ + 29·63 „	8626	„ + 23·87 „	8309
„ + 23·43 „	8606	„ + 18·46 „	8289
„ + 19·36 „	8592	„ + 15·03 „	8275
„ + 16·78 „	8575	„ + 13·03 „	8264
„ + 14·33 „	8557	„ + 11·41 „	8253
„ + 12·38 „	8514	„ + 10·07 „	8241
		„ + 9·036 „	8232
„ + 5·04 „	8398	„ + 8·073 „	8215
„ + 3·85 „	8328	„ + 7·266 „	8193
„ + 3·04 „	8250	„ + 6·713 „	8178
„ + 3·04 „	8251	„ + 6·135 „	8163
„ + 2·18 „	8076	„ + 5·661 „	8144
„ + 2·18 „	8082	„ + 5·243 „	8123
„ + 1·63 „	7884	„ + 4·881 „	8104
„ + 1·63 „	7884	„ + 4·589 „	8085
„ + 1·40 „	7818	„ + 4·327 „	8066
„ + 1·40 „	7804	„ + 4·096 „	8048
		„ + 3·893 „	8031
		„ + 3·668 „	8007
		„ + 3·492 „	7988
		„ + 3·329 „	7972
		„ + 3·183 „	7951
		„ + 3·04 „	7960
		„ + 2·94 „	7922
		„ + 2·18 „	7785
		„ + 1·63 „	7597

41°		61°	
NH_3 + 146·70 H_2O	8104	NH_3 + 103·2 H_2O	7845
„ + 63·47 „	8096	„ + 55·6 „	7809
„ + 42·65 „	8090	„ + 35·9 „	7814
„ + 32·26 „	8081	„ + 26·6 „	7818
„ + 24·62 „	8076	„ + 20·7 „	7817
„ + 19·32 „	8069	„ + 17·0 „	7814
„ + 16·27 „	8051	„ + 6·66 „	7813
„ + 13·94 „	8037		
„ + 12·19 „	8022		
„ + 10·75 „	8025		
„ + 9·71 „	8009		
„ + 8·68 „	7991		
„ + 3·04 „	7750		
„ + 3·85 „	7827		
„ + 3·85 „	7837		
„ + 5·04 „	7918		

Aus den in den Tabellen 4 und 5 angeführten Resultaten und aus den Kurven in Fig. 5 und 6 gewinnen wir ein umfassenderes Bild über die beiden Systeme, als wir es auf Grund der Angaben von Thomsen und Berthelot zu tun imstande waren.

Die Versuche dieser Forscher zeigten, dass mit der Zunahme der Menge Wasser, die mit einem Grammol Gas in Reaktion tritt, die Lösungswärme allmählich ansteigt; bei konzentrierten Lösungen ist dieser Anstieg ein schneller, beim Übergang zu Lösungen mittlerer Konzentration nimmt die Geschwindigkeit des Anstieges ab und strebt bei verdünnten Lösungen einem Grenzwert zu.

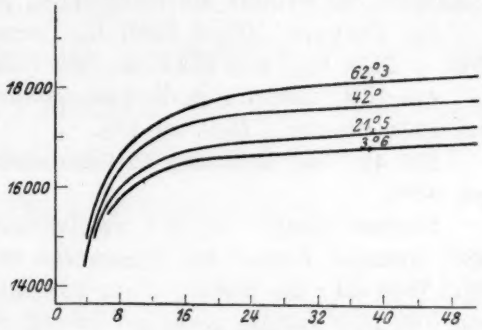


Fig. 5.

Die Änderung der molekularen Lösungswärme von *HCl* in Wasser mit der Menge und mit der Temperatur des Lösungsmittels.

Bei Temperaturen unter und über der Zimmertemperatur bleibt die Form der einzelnen Isothermen im allgemeinen dieselbe.

Bei beiden Systemen finden wir bei hohen Konzentrationen einen schnelleren Anstieg der Wärmetönung, bei verdünnten dagegen einen langsameren. Der Charakter des Anstieges ist bei gleichen Temperaturen in beiden Systemen der gleiche.

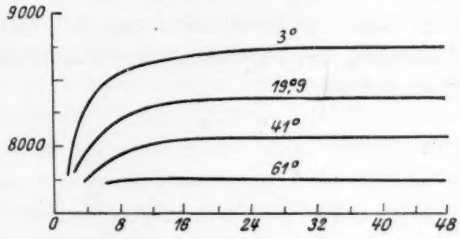


Fig. 6.

Die Änderung der molekularen Lösungswärme von NH_3 in Wasser mit der Menge und mit der Temperatur des Lösungsmittels.

Vergleichen wir dagegen die für Lösungen gleicher Konzentration bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate und die Lagen der einzelnen Isothermen, so finden wir einen grundsätzlichen Unterschied: bei Erhöhung der Temperatur steigt bei *HCl* die molekulare Lösungswärme, beim Ammoniak nimmt sie dagegen ab.

Die genauere Untersuchung der für die Lösungen von *HCl* erhaltenen Resultate lässt erkennen, dass mit Zunahme der Menge H_2O, die mit einem Mol Gas in Reaktion tritt, auch die Wärmetönung bei

allen Temperaturen zunimmt, wobei diese Veränderung auch bei den verdünnten Lösungen beobachtet werden kann.

Die Wärmetönung strebt einem bestimmten Grenzwert, den sie aber nicht erreicht, zu.

Ein charakteristisches Merkmal der NH_3-Lösungen ist die beinahe vollkommene Konstanz der Wärmetönung beim Auflösen des Gases in Lösungen, die weniger als 15 bis 12% NH_3 enthalten.

Die Reaktion $NH_3 + 125{\cdot}6\ H_2O$ erzeugt bei 3° — 8571 cal. und $NH_3 + 12{\cdot}38\ H_2O$ gibt 8514 cal., der Unterschied ist kleiner als 1%.

Bei 19·9° ändert sich die Lösungswärme beim Übergang von 10·07 auf 91·32 Grammol H_2O um 1%.

Bei 41° bei Änderung der Konzentration von 10·75 bis 146·7 um 0·9%.

Endlich bewirkt bei 61° die Auflösung von 1 Grammol NH_3 in 55·6 Grammol Wasser das Freiwerden von 7809 cal., in 17 Grammol H_2O 7814 cal.; die Bildung einer 12%igen Lösung mit einem Gehalt von 6·66 H_2O (nahezu gesättigte Lösung) setzt 7790 cal. in Freiheit. — Demnach ist bei dieser Temperatur die Lösungswärme von NH_3 bei allen Konzentrationen bis zur Sättigung unter Atmosphärendruck unabhängig von der Anzahl der in Reaktion tretenden Moleküle Wasser.

Auf die eingehende Besprechung der hier erhaltenen Ergebnisse werden wir, im Zusammenhang mit den aus der Untersuchung der Verdampfung bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Resultaten, zurückkommen.

III. Die Bestimmung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung des Dampfes wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen.

Von

M. Wrewsky, N. Sawaritzky und L. Scharloff.

Es finden sich in der Literatur einige Arbeiten über den Dampfdruck wässeriger Lösungen von Chlorwasserstoff und Ammoniak. Die letzteren sind eingehend von Perman[1]) untersucht worden. Er bestimmte nicht nur den Druck, sondern auch die Zusammensetzung von Dämpfen verschieden konzentrierter Lösungen und erhielt durch Wiederholung der Versuche bei verschiedenen Temperaturen ein sehr vollständiges Bild der vorliegenden Verhältnisse. Anders verhält es sich mit *HCl*-Lösungen. Ausser der bekannten Arbeit von Roscoe[2]), der die Frage der Löslichkeit des *HCl*-Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und wechselnden Drucken studiert hatte, finden wir noch einige Arbeiten über den Partialdruck des Dampfes dieser Säure.

Eine Reihe verdünnter Lösungen ist nach der Richtung hin von Gahl[3]) bei 25° untersucht worden; über konzentriertere Lösungen liegen Veröffentlichungen von Dalezalek[4]) und Allen[5]) vor. Keinem der genannten Autoren gelang es, den Wassergehalt der Dämpfe genau zu bestimmen. Dalezalek machte zwar einen entsprechenden Versuch, der jedoch keinen Erfolg hatte. Die Werte, die er bei der Wiederholung des Versuchs mit ein und derselben Lösung erhielt, wichen

[1]) Journ. Chem. Soc. 1168 (1903).
[2]) Roscoe u. Dittmar, Ann. de Chim. et de Phys. **112**, 327 (1859).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 178 (1900).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 321 (1898).
[5]) Journ. of. Phys. Chem. II, 120.

voneinander um 30 bis 40% ab. Demnach blieb die Frage nach dem Dampfdruck und der Zusammensetzung des Dampfes verschiedener Lösungen unbeantwortet.

In der Hoffnung, einen Zusammenhang zwischen den früher geschilderten thermischen Erscheinungen und den Dampftensionen aufzufinden, unternahmen wir eine Reihe von Versuchen, die uns die für Salzsäure fehlenden Werte liefern sollten.

Ausser den Salzsäurelösungen wurden auch die des Bromwasserstoffes untersucht. Bei den Lösungen dieser Säure tritt eine Anzahl

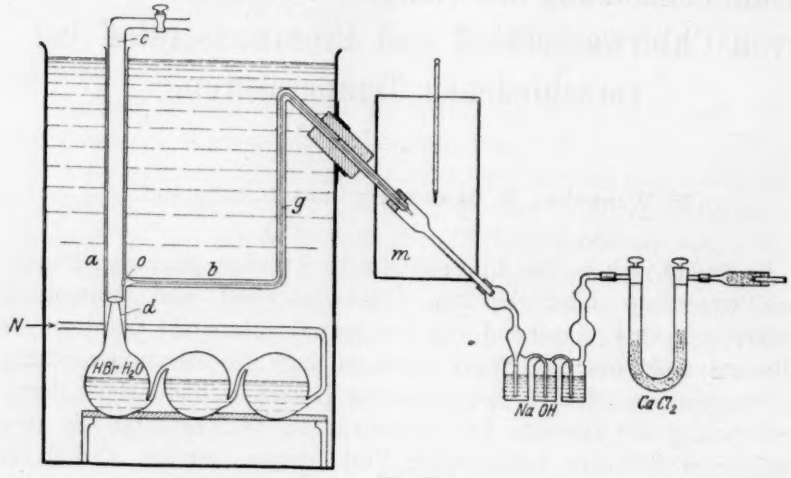


Fig. 7.

Eigenschaften, die für Gemische mit erniedrigtem Dampfdruck charakteristisch sind, noch schärfer zutage.

Durch einen Kugelapparat nach Bredig, der mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt war, wurde ein bestimmtes Volumen trockner Luft (Stickstoff) durchgeleitet. Aus dem Kugelapparat gingen die Dämpfe durch einen mit titrierter Lauge gefüllten Kaliapparat und kamen nachher in ein Chlorcalciumrohr, wo sie das Wasser abgaben. Der Kaliapparat und das Chlorcalciumrohr wurden vor und nach dem Versuche gewogen. Dadurch war es möglich, die beiden Komponenten des Dampfes mit gleicher Genauigkeit zu bestimmen und gleichzeitig den gesamten und die partiellen Dampfdrucke zu ermitteln. Ausser dem eben beschriebenen Absorptionsapparat spielte ein eigenartig konstruierter Verschluss eine wesentliche Rolle. Zu der letzten Kugel des Bredigschen Apparates (siehe Fig. 7) war in vertikaler Richtung

eine Glasröhre (*a*) angeschmolzen, diese hatte einen zum Absorptionsapparat führenden horizontalen Ansatz (*b*). In dem vertikalen Knie (*a*) befand sich eine verschiebbare Röhre (*c*), deren Wände fest an das äussere Rohr anlagen. Zu dem unteren Ende dieser Röhre war ein Platinstück, durch das der Ausgang aus der Kugel fest verschlossen werden konnte, angelötet. In der Wand auf der Höhe der Verzweigung (*b*) befand sich eine runde Öffnung (*o*), die die Verbindung mit der Umgebung herstellte.

Zu Beginn des Versuches, solange sich die Temperatur der Lösung auf eine konstante Höhe einstellte, wurde das Platinstück so gestellt, dass der Austritt der Dämpfe verhindert war. Beim Beginn des Durchleitens von Luft wurde das innere Rohr etwas nach oben geschoben, wodurch die Verbindung zwischen den Kugeln und dem Absorptionsapparat hergestellt und gleichzeitig der Apparat von der äusseren Umgebung abgeschlossen wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde das Rohr wieder zurückgeschoben und die Röhre *g* durch trockene Luft, die durch *c*, *o*, *b*, *g* und den Absorptionsapparat strömte, getrocknet.

Das Rohr *g* war mit dem Kaliapparat durch den Schliff *s* verbunden. Der aus dem Thermostaten herausragende Teil wurde mittels eines Luftbades *m* auf einer Temperatur, die etwas höher als die der Lösung war, gehalten. Die Temperatur im Thermostaten, wo sich der Kugelapparat, ferner die mit H_2SO_4 beschickte Trockenvorrichtung (auf der Figur nicht vorhanden) und das Schlangenrohr, in dem der Luftstrom vorgewärmt wurde, befanden, konnte bis $^1/_{20}^{\circ}$ konstant gehalten werden.

Fast alle Bestimmungen wurden durch Wiederholung der Versuche mit ein und derselben Lösung kontrolliert; die gute Übereinstimmung der erhaltenen Resultate zeigte, dass durch die oben geschilderte Arbeitsweise die Zusammensetzung des Dampfes mit grosser Genauigkeit bestimmt werden konnte. In der Mehrzahl der Fälle sind die Abweichungen zwischen den Ergebnissen zweier Kontrollversuche nicht grösser als 0·2 % des Säuregehaltes im Dampf und nur in vereinzelten Fällen ist die Übereinstimmung um ein geringes schlechter.

Der Partialdruck des Dampfes ist nach folgender Formel berechnet worden:

$$p_1 = \frac{62{\cdot}37 \cdot T \cdot m_1}{V + \frac{62{\cdot}37}{B+b} \cdot T\,(m_1 + m_2)},$$

$$p_2 = \frac{62{\cdot}37 \cdot T \cdot m_2}{V + \frac{62{\cdot}37}{B+b} \cdot T(m_1 + m_2)} .$$

p_1 = Partialdruck des Säuredampfes in mm *Hg*.
p_2 = der des Wasserdampfes.
T = absolute Temperatur der Lösung.
m_1 und m_2 = Anzahl Grammole Säure bzw. Wasser in den Dämpfen.
B = Barometerstand.
b = Druck innerhalb des Versuchsgefässes, gemessen mit Hilfe eines Wassermanometers und umgerechnet auf mm *Hg*.
$62{\cdot}37$ = Gaskonstante $R = \frac{22{\cdot}42 \cdot 760}{273{\cdot}09}$.
V = Volumen trockner Luft oder Stickstoff, das durch den Apparat bei der Temperatur T geleitet wurde.

$$V = V_1 \frac{B+b-f}{B+b}(1 + \alpha \Delta t),$$

wobei V_1 das Volumen feuchter Luft, oder Stickstoff bedeutet, das durch Auswiegen des Mariotteschen Gefässes, aus dem das Wasser in das Gasometer eintrat, bestimmt wurde.
f = Dampfspannung des Wassers im Gasometer.
Δt = Temperaturdifferenz des Wassers im Thermostaten und im Gasometer.

Die Lösungen von *HCl* sind bei Temperaturen von 19·95°, 55·2° und 75·9° untersucht worden. *HBr*-Lösungen bei 19·93°, 54·83° und 72·9°. Die erhaltenen Resultate sind in den nachstehenden Tabellen 6 bis 11 zusammengestellt.

Auf Grund dieser Resultate sind Kurven konstruiert worden, die den gesamten und die partiellen Dampfrucke in ihrer Abhängigkeit vom Säuregehalt der Lösung wiedergaben. Auf der Ordinatenachse sind die gesamten und die partiellen Dampftensionen der Säure und des Wassers in mm *Hg* abgetragen, auf der Abszissenachse — Molprozente Säure in der Lösung.

Die Werte für die Dampfspannung des reinen Wassers sind den Angaben von Reniot entnommen. In Fig. 8 und 9 sind zwei besonders typische Kurven wiedergegeben.

Der charakteristische Teil dieser Kurven, die die Änderung der gesamten Dampfspannung der *HCl*- und *HBr*-Lösungen veranschau-

lichen, ist die stark ausgeprägte Krümmung zur Abszissenachse. Mit steigender Konzentration der Lösung sinkt die gesamte Dampfspannung bis zu einem Minimum, wonach dann eine schnelle Zunahme eintritt.

Vergleichen wir die Dampfspannungen derjenigen Lösungen von *HCl* und *HBr*, die die geringste Dampftension haben, mit der des reinen Wassers, so sehen wir, dass die grösste Erniedrigung des Druckes bei niedrigen Temperaturen zu beobachten ist. So ist bei 19·95° die Dampfspannung des Wassers 17·5 mm, für Salzsäurelösungen von einer Konzentration, die dem niedrigsten gesamten Dampfdruck entspricht, beträgt sie nur 9·2 mm, d. h. die Dampfspannung ist nahezu auf die

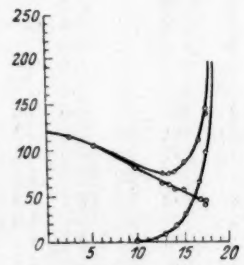


Fig. 8.
Dampfdruck wässeriger *HCl*-Lösungen bei 55·2°.

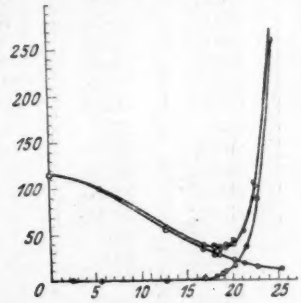


Fig. 9.
Dampfdruck wässeriger *HBr*-Lösungen bei 54·8°.

Hälfte gesunken. Bei 75·9° haben wir für Wasser 264·3 mm, für *HCl*-Lösungen 202 mm, — die Abnahme beträgt nur $^1/_5$.

Bei *HBr*-Lösungen tritt das Minimum noch stärker hervor. Bei 19·93° ist die Dampfspannung (4·5 mm) viermal, bei 54·83° zweimal kleiner als die des Wassers.

Einen charakteristischen Verlauf nehmen die Isothermen der Partialdrucke von *HCl* und *HBr*.

Im Bereich schwacher Lösungen liegt die Kurve auf der horizontalen Achse — die partielle Dampfspannung der Säure ist praktisch gleich Null. Im Intervall 0 bis 10% *HCl* und 0 bis 20% *HBr* (in Gewichtsprozenten) bestehen die Dämpfe der Lösungen bei 19·9° ausschliesslich aus Wasser. Bei höheren Temperaturen wird das Konzentrationsintervall, wo ausschliesslich Wasser verdampft, immer kleiner.

Beim Übergang zu konzentrierteren Lösungen steigen die Partialdrucke der Säure sehr schnell an; bei Lösungen, die mehr Säure als die unzersetzt-siedenden enthalten, verläuft die Isotherme nahezu rechtwinklig zur Abszisse.

Tabelle 6.

Der Druck und die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger *HCl*-Lösungen bei 19·95°.

Nr. des Versuches	Gewichtsprozent *HCl*		Molprozent *HCl*		P	p_1	p_2
	Lösung	Dampf	Lösung	Dampf			
—	0·00	—	0·00	—	17·5	—	17·5
24	5·05	0·00	2·53	0·00	16·0	0·0	16·0
25	5·05	0·00	2·53	0·00	16·1	0·0	16·1
26	10·00	0·00	5·20	0·00	14·6	0·0	—
27	10·00	0·00	5·20	0·00	14·4	0·0	14·4
28	16·03	1·14	8·60	0·57	12·3	0·1	12·2
15	18·05	2·15	9·78	1·08	12·2	0·1	12·1
16	18·05	1·03	9·78	0·96	11·6	0·1	11·5
17	20·9	6·28	11·16	3·21	10·3	0·3	10·0
18	20·9	6·23	11·16	3·21	10·2	0·3	9·9
23	24·1	20·8	13·56	11·45	9·3	1·1	8·2
29	24·98	28·09	14·13	16·17	9·2	1·5	7·7
30	24·98	28·24	14·13	16·28	9·1	1·5	7·6
19	30·05	81·46	17·47	68·45	16·1	11·0	5·1
20	30·05	81·46	17·47	68·29	16·1	11·0	5·1
21	32·97	94·3	19·5	88·85	38·5	34·2	4·3
22	32·97	94·4	19·5	89·36	—	—	—
31	36·89	99·0	22·4	97·9	145·3	142·4	2·9
32	36·89	98·8	22·4	97·7	—	—	—
33	36·89	99·0	22·4	97·9	—	—	—

Tabelle 7.

Der Druck und die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger *HCl*-Lösungen bei 55·2°.

Nr. des Versuches	Gewichtsprozent *HCl*		Molprozent *HCl*		P	p_1	p_2
	Lösung	Dampf	Lösung	Dampf			
9	5·03	0·00	2·53	0·00	114·7	0·0	114·7
5	10·00	0·15	5·20	0·07	104·7	0·1	114·6
6	10·00	0·15	5·20	0·08	104·7	0·1	114·6
7	16·00	1·7	8·6	0·83	89·9	0·8	89·1
8	16·00	1·7	8·6	0·84	89·5	0·7	88·8
3	18·05	3·9	9·78	1·97	84·1	1·7	82·4
4	18·05	3·0	9·78	1·97	83·6	1·6	82·0
1	23·15	22·74	12·9	12·7	74·1	9·4	64·7
2	23·86	28·04	13·4	16·14	74·0	11·9	62·1
10	24·98	38·17	14·13	23·4	76·3	17·8	58·5
16	26·53	51·76	15·14	34·65	86·5	30·0	56·5
14	28·95	73·94	16·76	58·38	111·0	64·8	46·2
15	28·95	74·3	16·76	58·86	110·5	65·1	45·4
12	30·05	82·8	17·47	70·5	145·8	102·5	43·3
13	30·05	82·7	17·47	70·5	141·3	19·7	41·6

Tabelle 8.

Der Druck und die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger *HCl*-Lösungen bei 75·9°.

Nr. des Versuches	Gewichtsprozent *HCl*		Molprozent *HCl*		P	p_1	p_2
	Lösung	Dampf	Lösung	Dampf			
38	9·83	0·47	5·11	0·23	264·3	0·6	264·3
48	14·73	2·16	7·86	1·08	236·0	2·5	233·5
49	14·73	2·31	7·86	1·15	—	—	—
37	19·89	11·29	10·88	5·90	—	—	—
25	21·53	19·05	11·94	10·40	—	—	—
26	21·53	18·66	11·94	10·22	205·3	20·90	84·4
23	22·40	23·41	12·5	13·13	203·6	26·7	176·9
24	22·40	23·45	12·5	13·15	202·2	26·6	175·6
25	22·85	27·53	12·77	15·75	202·0	31·9	170·1
40	24·6	41·51	13·85	25·97	209·9	54·5	155·4
41	24·6	41·4	13·85	25·91	—	—	—
42	25·75	53·03	14·63	36·81	226·6	81·2	45·4
43	25·75	53·22	14·63	35·99	—	—	—
54	28·54	76·1	16·48	61·18	299·2	183·0	16·2
56	28·58	75·8	16·48	60·70	—	—	—
52	30·67	86·89	17·94	76·92	427·7	329·0	98·7
53	30·67	86·10	17·94	75·34	—	—	—
58	32·8	91·40	19·42	84·08	522·2	439·1	83·1
59	33·35	92·9	19·82	86·63	—	—	—
60	33·35	92·5	19·82	85·84	561·3	481·8	79·5

Tabelle 9.

Der Druck und die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger *HBr*-Lösungen bei 19·93°.

Nr. des Versuches	Gewichtsprozent *HBr*		Molprozent *HBr*		P	p_1	p_2
	Lösung	Dampf	Lösung	Dampf			
30	47·83	10·44	16·94	2·53	5·1	0·1	5·0
56	49·84	28·7	—	—	—	—	—
26	52·1	50·19	19·6	18·32	4·3	0·8	3·5
28	55·00	85·10	21·38	55·62	4·9	2·8	2·2
33	56·00	94·72	22·73	80·00	8·1	6·5	1·6

In engem Zusammenhang mit dem scharf ausgeprägten Anstieg der Kurve steht auch die Änderung des Gehaltes an *HCl* in den Dämpfen der Lösung. Die Abhängigkeit dieser Grösse vom Prozentgehalt der Lösung wollen wir jetzt näher ins Auge fassen.

Tabelle 10.

Der Druck und die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger *HBr*-Lösungen bei 54·83°.

Nr. des Versuches	Gewichtsprozent *HBr*		Molprozent *HBr*		P	p_1	p_2
	Lösung	Dampf	Lösung	Dampf			
21	10·30	0·00	2·40	0·00	109·6	0·00	109·6
22	10·30	0·00	2·40	0·00	109·7	0·00	109·7
23	20·58	0·00	5·45	0·00	99·7	0·00	99·7
24	20·58	0·00	5·45	0·00	99·4	0·00	99·4
13	39·85	1·38	12·85	0·32	58·6	0·2	58·4
14	39·85	1·11	12·85	0·25	57·4	0·1	57·3
32	47·83	19·31	16·94	0·05	38·3	1·9	36·4
4	49·95	40·91	18·20	13·30	36·9	4·9	32·0
5	49·95	40·05	18·20	13·00	36·4	4·7	31·7
8	51·01	52·75	18·80	19·90	34·6	6·9	27·7
9	51·01	52·77	18·80	19·90	33·9	6·6	27·3
6	51·71	59·83	19·20	24·89	36·3	9·0	27·3
7	51·71	60·45	19·20	25·42	35·2	8·9	26·3
97	52·10	62·35	19·60	26·93	35·6	9·6	26·0
15	53·35	78·57	20·28	44·92	40·3	18·1	22·2
16	53·35	78·97	20·28	45·52	39·5	18·0	21·5
11	54·61	84·55	21·12	54·90	51·6	28·3	28·3
19	55·00	89·57	21·38	65·63	53·3	35·0	18·3
17	57·17	96·48	22·85	85·93	104·0	89·4	14·6
18	57·17	96·56	22·85	86·38	103·3	89·2	14·1
53	58·50	98,13	23·87	92·14	—	—	—
54	58·50	98·09	23·87	91·96	—	—	—
35	60·17	93·15	25·17	96·30	272·0	260·7	11·3

Tabelle 11.

Die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger *HBr*-Lösungen bei 79·9°.

Nr. des Versuches	Gewichtsprozent *HBr*		Molprozent *HBr*	
	Lösung	Dampf	Lösung	Dampf
46	47·07	24·12	16 52	6·60
49	49·68	49·28	18·01	17·78
40	52·00	69·6	19·40	33·8
41	52·00	68·7	19·40	32·8
42	56·51	94·96	22·48	80·7
43	56·51	94·42	22·48	79·7
47	59·10	97·8	24·33	90·7
48	59·10	97·8	24·33	90·8
50	58·5	97·93	23·87	91·33
51	58·5	97·93	23·87	91·32
52	58·5	97·66	23·87	90·26

Die Ergebnisse der Analysen der Dämpfe verschieden starker Lösungen dienten für die Aufstellung der Kurven in Fig. 10 und 11. Auf den Abszissenachsen sind die Gewichtsprozente der Säure in der Lösung abgetragen, auf den Ordinatenachsen die Gewichtsprozente der Säure im Dampfe. In den Diagrammen für *HBr* sind die Kurven für die schwachen Lösungen nicht angegeben.

Als eine der charakteristischen Eigenschaften beider Systeme kann die ausserordentlich schnelle Änderung der Zusammensetzung des

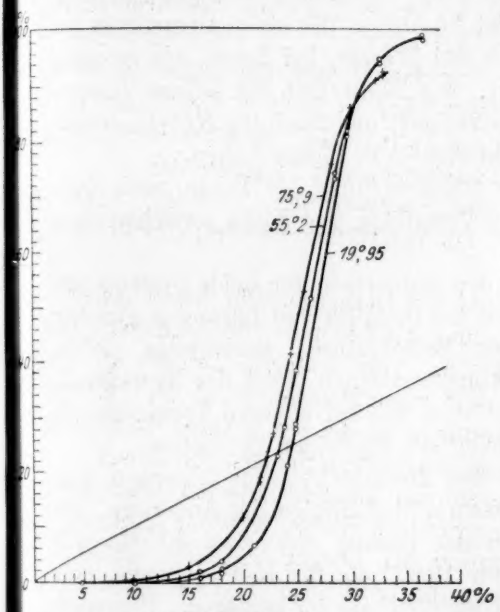


Fig. 10.
Die Abhängigkeit des Prozentgehaltes der Dämpfe an *HCl* von der Konzentration der Lösung.

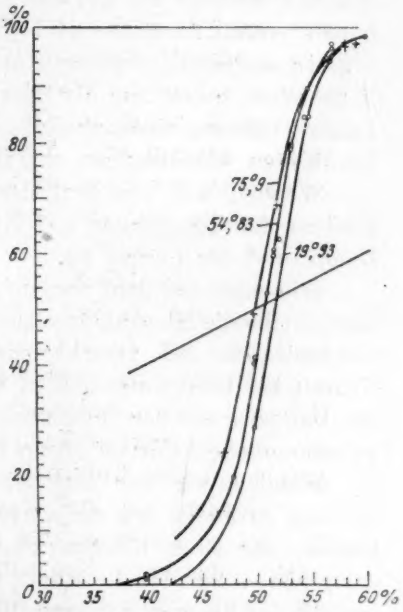


Fig. 11.
Die Abhängigkeit des Prozentgehaltes der Dämpfe an *HBr* von der Konzentration der Lösung.

Dampfes innerhalb eines kleinen Konzentrationsintervalles angesehen werden. Bei den schwächeren Lösungen enthalten die Dämpfe nahezu keine Säure, die Kurven verlaufen horizontal zur Abszissenachse. Bei den Konzentrationen, die der unzersetzt-siedenden Lösung naheliegen, steigt der Säuregehalt sehr rasch, die Kurven nehmen einen vertikalen Verlauf. Zum Schluss ändert sich die Richtung abermals und die Kurven nehmen wiederum einen horizontalen Verlauf.

Betrachten wir die Werte, die für die Temperatur von 19·95° für

HCl-Lösungen erhalten werden, so finden wir, dass in einem Konzentrationsintervall von 0 bis 18% *HCl* in der Lösung sich die Zusammensetzung des Dampfes um 2% ändert, bei 18 bis 37% enthaltenden Lösungen steigt der Säuregehalt im Dampf bis 99%, bei den übrigen Konzentrationen, also von 38 bis 100% übersteigt die Änderung nicht 1% des Säuregehaltes im Dampfe. Daraus folgt, dass bei den Lösungen, die unter höheren Drucken gesättigt sind (Lösungen, die in bezug auf Wasser verdünnt genannt werden können), ein umgekehrtes Bild wie das, welches wir bei den an Säure schwachen Lösungen gefunden haben, erhalten werden wird: bei Lösungen, die einen Überschuss an Wasser enthalten, verdampft nur das Wasser, bei denen mit grossem Säuregehalt zuerst nur die Säure. Die Isothermen für höhere Temperaturen nehmen einen ähnlichen Verlauf; und auch bei *HBr*-Lösungen beobachten wir dieselben charakteristischen Eigenschaften.

Wenden wir uns jetzt der Beantwortung der Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf die Verteilung der Säure zwischen dem Dampf und der Lösung zu.

Wie man aus dem Verlauf der Isothermen für beide Systeme ersieht, beibt die Zusammensetzung des Dampfes von Lösungen gleicher Konzentration bei verschiedenen Temperaturen keineswegs gleich. Nahezu bei allen untersuchten Konzentrationen steigt der Säuregehalt des Dampfes mit der Temperatur, d. h. die bei höheren Temperaturen aufgenommenen Kurven liegen oberhalb derjenigen für tiefere.

Wenden wir uns dagegen den konzentriertesten Lösungen von *HCl* zu, so finden wir die umgekehrte Reihenfolge der Änderung. Im Punkte, der einer Konzentration der Lösung von etwa 30·5% *HCl* entspricht, schneidet die Kurve für 19·95° die für 75·9° geltende, und verläuft bei höheren Konzentrationen oberhalb der letzteren. Demnach ruft eine Temperaturerhöhung bei konzentrierteren Lösungen eine Zunahme des Wassergehaltes im Dampfe hervor.

Bei *HBr*-Lösungen schneiden sich die Kurven ungefähr bei einem Prozentgehalt von 58 bis 60% Lösung.

Um die Zusammensetzung des Dampfes der Lösungen gleicher Anfangskonzentration bei verschiedenen Temperaturen besser vergleichen zu können, sind in den folgenden Tabellen 12 und 13 die durch Interpolation erhaltenen Werte zusammengestellt.

Die Zahlen der letzten Spalte Δ bedeuten die Zunahme des Säuregehaltes (in Gewichtsprozenten) im Dampf beim Übergang von 19·9° zu 79·9°. Sie führen zu dem Schluss, dass die Änderung der Zusammensetzung des Dampfes in diesem Temperaturintervall für einige

Lösungen ziemlich gross ist, und dass beim Übergang zu höheren Konzentrationen der Einfluss der Temperatur immer stärker wird, bis er nach Überschreitung eines Maximums wiederum abzufallen beginnt. Das Maximum liegt bei einer Konzentration, die nahe der der unzersetzt-siedenden Lösung ist.

Es bleibt uns nur noch die Beantwortung der Frage übrig, wie sich die Zusammensetzung des unzersetzt-siedenden Gemisches beider Systeme unter dem Einfluss der Temperatur ändert.

Tabelle 12.

Die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger Salzsäurelösungen in Gewichtsprozenten *HCl*.

Lösung	Dampf			Δ
	19·95°	55·2°	75·9°	
10	0	0·2	0·5	0·5
14	0·5	0·8	1·8	1·3
18	2·0	3·8	6·4	4.4
20	4·7	8·7	11·6	6·9
21	6·4	12·0	15·8	9·4
22	9·2	16·0	21·2	12·0
23	13·3	21·6	28·4	15·1
24	19·6	29·2	36·3	16·7
25	28·2	38·2	45·3	17·1
26	38·8	47·1	54·9	16·1
28	60·0	65·2	71·7	11·7
30	81·4	82·7	84·0	2·6
32	92·0	—	90·3	— 1·7
34	96·3	—	93·0	— 3·3

Tabelle 13.

Die Zusammensetzung des Dampfes wässeriger Bromwasserstofflösungen in Gewichtsprozenten *HBr*.

Lösung	Dampf			Δ
	19·93°	54·83°	75·9°	
48	12·3	21·0	31·6	19·3
49	20·6	29·7	42·2	21·6
50	30·5	41·0	52·2	21·7
51	40·1	52·7	61·1	21·0
52	49·6	64·7	69·6	20·0
54	75·3	83·5	84·5	9·2
56	91·7	93·2	93·2	1·5
58	96·8	97·2	97·2	0·4
60	—	99·0	—	—

Die Berechnung der Zusammensetzung der unzersetzt-siedenden Lösungen aus den erhaltenen Ergebnissen führt zu folgenden Resultaten.

Die Zusammensetzung unzersetzt-siedender Lösungen von *HCl*

bei 19·9° . . . . . 24·6% *HCl*
„ 55·2° . . . . . 23·2% *HCl*
„ 75·9° . . . . . 22·15% *HCl*

Die Zusammensetzung unzersetzt-siedender Lösungen von *HBr*

bei 19·9° . . . . . 52·3% *HBr*
„ 54·8° . . . . . 50·9% *HBr*
„ 79·9° . . . . . 49·7% *HBr*.

Die Werte für *HCl* stimmen mit denen von Roscoe und Ditmar[1] nahezu überein.

In meiner Untersuchung „Über die Dampfspannungen und die Zusammensetzung des Dampfes von Lösungen“[2] stellte ich folgende zwei Behauptungen auf.

Bei Änderung der Temperatur der Lösungen, deren Dampfdruckkurven ein Maximum haben, ändert sich die Zusammensetzung des Dampfes und die Zusammensetzung der unzersetzt-siedenden Lösung in gleicher Richtung. Für Lösungen, die ein Minimum des Dampfdruckes besitzen, gilt das Entgegengesetzte.

Die erste Regel hatte ich experimentell bewiesen. Was die zweite anbelangt, so musste ich mich damals, wegen Mangel an Versuchsmaterial, auf einen indirekten Beweis beschränken.

In dem Vergleich der oben angeführten Resultate für die Zusammensetzung unzersetzt-siedender Lösungen für verschiedene Temperaturen mit der Änderung in der Zusammensetzung des Dampfes finden wir eine experimentelle Bestätigung der zweiten Regel: bei Erhöhung der Temperatur, bei der die Verdampfung untersucht wird, steigt in den Dämpfen der relative Gehalt an Säure, in der unzersetzt-siedenden Lösung dagegen der Wassergehalt.

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. **116**, 214 (1860).
[2] Loc. cit.

IV. Über das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf wässeriger Lösungen von *HCl* und *HBr*.

Von

M. Wrewsky.

Im Mittelpunkt der thermodynamischen Theorie binärer Systeme steht das Kirchhoffsche Gesetz, welches die Änderungen des Dampfdruckes der Lösungen mit der Temperatur und die Wärmetönungen, die bei der Bildung dieser Lösungen auftreten, in Beziehung bringt.

Um das in den vorhergehenden Abschnitten angegebene Material vom Standpunkt dieses Gesetzes erörtern zu können, müssen wir zuallererst die allgemeinen Folgerungen, die sich aus der Anwendung des Gesetzes auf Lösungen von Gasen ergeben, näher ins Auge fassen.

Bezeichnen wir mit Q_g' die Wärmetönung, die bei der Reaktion zwischen N_1 Grammol des Gases mit 1 Grammol des Lösungsmittels auftritt und mit Q_g'' die der Vereinigung von N_2 Grammol des Lösungsmittels mit 1 Grammol des Gases (die „Lösungswärme" nach Berthelot).

Nehmen wir an, dass die Menge der Lösung so gross sei, dass die Verdampfung je eines Grammols beider Komponenten unter gleichen Partialdrucken des Gases p_1 und des Wassers p_2 vor sich gehen kann. Unter diesen Bedingungen sind die Wärmemengen A_1 und A_2 die auf die Verdampfung eines Grammol Gas bzw. Flüssigkeit verbraucht werden, mit dem Temperaturkoeffizienten von p_1 und p_2 durch folgende Gleichungen verbunden:

$$A_1 = RT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} = \frac{dQ_g'}{dN_1} \tag{1}$$

$$A_2 = RT^2 \frac{dp_2}{dt} \cdot \frac{1}{p_2} = \frac{dQ_g''}{dN_2} + L_2, \tag{2}$$

wobei L_2 die latente molekulare Verdampfungswärme des Lösungs-

mittels, $\frac{dQ'_g}{dN_1}$ die einer Zugabe von 1 Grammol Gas zu der Lösung entsprechende Wärmemenge und $\frac{dQ''_g}{dN_2}$ die Verdünnungswärme bedeutet.

Bezeichnen wir durch $y = \frac{p_1}{p_2}$ den relativen Gehalt der Dämpfe an Gas, so erhalten wir

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{\frac{dQ'_g}{dN_1} - \left(\frac{dQ''_g}{dN_2} + L_2\right)}{RT^2}. \tag{3}$$

Wird der Lösung Wärme zugeführt, so steigt in den Dämpfen der relative Gehalt desjenigen Körpers, dessen Verdampfung einer grösseren Energiezufuhr bedarf. Die Gleichung (3) ist der Ausdruck des Gesetzes von Lechatelier und vant'Hoff in seiner Anwendung auf Vorgänge der Verdampfung einer Lösung des Gases in Wasser.

Drücken wir den Gehalt der Lösung in Grammol aus und bezeichnen durch Q_g die Wärmemenge, die bei der Einwirkung von x Grammol Gas auf $1 - x$ Grammol Flüssigkeit frei wird, so gelangen wir zu einer einfacheren Formulierung der Gleichung (3).

Da

$$\frac{dQ'_g}{dN_1} = Q_g + \frac{dQ_g}{dx}(1 - x),$$

$$\frac{dQ''_g}{dN_2} = Q_g - \frac{dQ_g}{dx}x,$$

und

$$\frac{dQ'_g}{dN_1} - \frac{dQ''_g}{dN_2} = \frac{dQ_g}{dx}$$

ist, so erhalten wir

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{\frac{dQ_g}{dx} - L_2}{RT^2}. \tag{4}$$

Im Gegensatz zur Formel (3) ist in der rechten Hälfte von (4) nur eine von der Konzentration der Lösung abhängige Variable vorhanden.

Die aufgefundene Beziehung (4) lässt folgende Möglichkeiten für die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen der Lösung und den Dämpfen voraussehen.

1. Ist

$$\frac{dQ_g}{dx} = 0,$$

so wird die Änderung in der Zusammensetzung des Dampfes ausschliess-

lich durch die latente, molekulare Verdampfungswärme L_2 des reinen Lösungsmittels bedingt:

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} < 0.$$

Bei Erhöhung der Temperatur der Lösung nimmt der relative Gehalt des Gases in den Dämpfen ab.

2. Ist

$$\frac{dQ_g}{dx} \gtreqless 0,$$

so sind folgende Fälle möglich:

a) Der Differentialquotient $\frac{dQ_g}{dx}$ ist seiner absoluten Grösse nach kleiner oder grösser, jedoch von gleichem Vorzeichen als L_2. Die Richtung der Änderung in der Zusammensetzung des Dampfes bleibt dieselbe, wie im vorhergehenden Falle.

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} < 0.$$

b) Die Grösse $\frac{dQ_g}{dx}$ ist grösser und von entgegengesetztem Vorzeichen als L_2. In diesem Falle ist die Richtung durch das Vorzeichen des Quotienten bestimmt und ist

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} > 0.$$

Je nach dem Verlauf der Kurve $Q_g = f(x)$ finden wir im Intervall $x = 0$ und $x = 1$ entweder alle drei, oder nur einen Teil der eben angegebenen Möglichkeiten realisiert.

Im 1. Falle bleibt die Richtung, in der sich die Verschiebung des Gleichgewichtes bei Erhöhung der Temperatur vollzieht, nicht für alle Konzentrationen gleich. In einem Intervall ist

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} > 0,$$

im anderen

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} < 0$$

und im Wendepunkt

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = 0.$$

Führen wir die Verschiebungen des Gleichgewichtes, die sich unter dem Einfluss der Temperatur im System vollziehen, auf die gleich-

zeitige Wirkung zweier Faktoren — des physiko-mechanischen und des physiko-chemischen — zurück, so können wir sagen, dass die Richtung, die die Änderung in der Zusammensetzung im Falle 1 und 2a hat, auf den dominierenden Einfluss des ersten, die des Falles 2b auf den des zweiten Faktors zurückzuführen ist.

Wenden wir uns dem aus den Untersuchungen der wässerigen *HCl*-Lösungen erhaltenen Tatsachenmaterial zu.

Um den Temperaturkoeffizienten der Zusammensetzung des Dampfes aus Gleichung (4) berechnen zu können, haben wir die Wärmetönungen, die die Auflösungen von *HCl*-Dampf bei verschiedenen Temperaturen hervorrufen, auf ein Grammol des Gemisches umgerechnet, ferner die Kurven $Q_g = f(x)$ in starker Vergrösserung gezeichnet, und die Werte von Q_g für einzelne Konzentrationen im Abstande von 2% Säuregehalt tabellarisch zusammengestellt. Die latente Verdampfungswärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (L_2) ist nach der Formel

$$L_2 = (596{\cdot}73 - 0{\cdot}601\, t) \cdot 18{\cdot}016$$ [1])

berechnet worden. In der nachstehenden Tabelle sind die Werte von

$$\frac{dQ_g}{dx} - L_2$$

für Lösungen verschiedener Konzentration und für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 14.

x	$\frac{dQ_g}{dx} - L_2$			
	8·6°	21·5°	42°	62·3°
0·04	5640	6130	6710	7020
0·06	4830	5430	5810	6420
0·08	4290	4680	5410	5870
0·10	4090	4330	4510	5020
0·12	3290	3110	3710	4070
0·14	2590	2980	3010	3170
0·16	1590	1680	2010	2120
0·18	690	630	1160	1620
0·20	290	230	— 40	—
0·21	— 260	— 420	— 490	—

Diese Tabelle zeigt, dass mit steigender Konzentration der Lösung die Grösse $\frac{dQ_g}{dx} - L_2$ allmählich abnimmt, gleich Null wird, und schliess-

[1]) Griffiths, siehe Winkelman, Handb. d. Physik III, 1091.

bei den konzentriertesten Lösungen negative Werte annimmt. Entsprechend der Formel (4) ändert sich die Grösse $\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y}$ im gleichen Sinne, und da diese Änderung auch für alle Temperaturen die gleiche Richtung hat, so können wir sagen, dass die Änderungen in der Zusammensetzung des Dampfes in dem untersuchten Temperaturbereich derselben Regel folgen.

Dementsprechend wird auch bei Lösungen mit einem Gehalt von 0 bis etwa 20·5 Molprozent *HCl* die Erhöhung der Verdampfungstemperatur eine Zunahme des Prozentgehaltes an Säure im Dampf zur Folge haben. Mit steigender Konzentration der Lösung wird die Grösse dieser Zunahme allmählich sinken; bei den konzentriertesten Lösungen werden wir schliesslich eine Abnahme des relativen Gehaltes an Säure beobachten können. Dies wird durch unsere Versuchsergebnisse voll und ganz bestätigt. Bei Erhöhung der Verdampfungstemperatur tritt bei Lösungen mit einem Gehalt von $O = 30·5$ Gewichts- bzw. 20·5 Molprozent eine Gehaltszunahme an *HCl* in den Dämpfen ein.

Bei höher konzentrierten Lösungen nimmt mit steigender Verdampfungstemperatur der Wassergehalt der Dämpfe zu.

Um die Formel (4) noch eingehender nachzuprüfen, benutzte ich die bei 19·95° gemachten Analysen des Dampfes, indem ich aus ihnen die Zusammensetzung des Dampfes bei 55·9° berechnete und zwar nach folgender Formel:

$$y_b = y_{19·9°}(1 + x\,(t' - t)),$$

wo y_b die gesuchte Zusammensetzung des Dampfes bei der Temperatur 55·9° und x der Mittelwert für $\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y}$, berechnet nach der Formel (4) für $t = 55·2°$ und $t = 10·95°$, ist.

Tabelle 15.

Gehalt des Dampfes an *HCl* bei 19·95° und 55·2° in Molprozent.

Gehalt an *HCl* in der Lösung	Gehalt an *HCl* in den Dämpfen		
	19·95°	55·2°	
		gefunden	berechnet
8	0·4	0·7	0·8
10	1·2	2·1	2·2
12	4·9	7·8	7·8
14	15·0	22·2	21·8
16	40·6	47·4	47·8

Der Vergleich der berechneten Werte mit den gefundenen zeigt, dass Theorie und Beobachtung in guter Übereinstimmung stehen.

Die Eigenschaften wässeriger Lösungen von Bromwasserstoff sind weniger eingehend, als die des Chlorwasserstoffs studiert worden. Die Tensionen und die Zusammensetzungen des Dampfes sind für verschiedene Temperaturen bestimmt worden, dagegen fehlen die Messungen der Lösungswärmen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Bekanntlich untersuchte Berthelot die Bildungswärmen wässeriger *HBr*-Lösungen bei 15° und fand, dass beim Verdünnen einer Lösung, die auf 1 Grammol Gas N_2 Grammol Wasser enthält bis zu einer Konzentration von $N_2 = 200$ folgende Wärmemenge frei wird:

$$D = \frac{12060}{N_2} - 200 \text{ cal.}$$

Daraus folgt, dass die molekulare Lösungswärme

$$Q_g'' = 20200 - \frac{12060}{N_2}$$

ist.

Gehen wir zu den Bildungswärmen eines Grammols des Gemisches Q über und differenzieren wir diese Gleichung nach x, so finden wir:

$$\frac{dQ_g}{dx} = 20200 - 12060\left(\frac{2x - x^2}{(1-x)^2}\right).$$

Diese Formel gestattet es, die Temperaturkoeffizienten der Zusammensetzung des Dampfes für Lösungen verschiedener Konzentrationen nach Gleichung (4) zu berechnen. Ferner kann man ersehen, dass in einem Konzentrationsintervall von $x = 0$ und $x = 0{\cdot}255$ der Differentialquotient $\frac{dQ_g}{dx} > L_2$, bei den konzentrierteren Lösungen dagegen $\frac{dQ_g}{dx} < L_2$ ist.

Das heisst, dass bei Erhöhung der Temperatur wässeriger *HBr*-Lösungen, die weniger als 25·5 Mol- bzw. 60 Gewichtsprozente *HBr* enthalten, der relative Gehalt an Säure in den Dämpfen zunimmt; bei Lösungen mit grösserem Säuregehalt steigt dagegen der Prozentgehalt an Wasser.

Wie aus den vorhergehenden Dampfanalysen zu ersehen ist, können wir die durch die Theorie vorhergesagten Beziehungen tatsächlich beobachten.

Wenden wir uns den Lösungen des Jodwasserstoffs zu, so finden wir, dass auch hier bei der Erhöhung der Temperatur bei Lösungen

mit weniger als 25·6 Molprozent HJ der Gehalt an Säure in den Dämpfen zunimmt, bei den konzentrierteren Lösungen dagegen der Gehalt an Wasser. Zu dieser Schlussfolgerung kommen wir auf Grund der empirischen Formel von Berthelot,

$$D = \frac{11740}{N_2} - 500 \text{ cal.},$$

die die beim Verdünnen der Lösung bis 200 N frei werdende Wärmemenge in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung wiedergibt. Dazu brauchen wir nur die Grösse $\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y}$ in der üblichen Weise zu berechnen.

Wir sehen also, dass alle drei Halogenwasserstoffsäuren einem und demselben Typus wässeriger Lösungen angehören, deren charakteristische Eigenschaft darin besteht, dass mit der Erhöhung der Temperatur bei den verdünnten Lösungen der Säuregehalt in den Dämpfen zunimmt, bei den konzentrierteren dagegen der Gehalt an Lösungsmittel.

Es fragt sich nun, welche Richtung in der Verschiebung des Gleichgewichtes bei Lösungen eines Gases häufiger anzutreffen ist?

Die Formel (4) zeigt, dass die Zunahme des relativen Gehaltes an Gas in den Dämpfen bei denjenigen Lösungen zu erwarten ist, deren Bildungswärme Q_g mit der Konzentration grösser wird. Da aber für alle Lösungen $Q_g = 0$ bei $x = 0$ und $x = 1$ ist, d. h. dass nach einem Intervall, in welchem die Grösse Q_g steigt, oder der Differentialquotient $\frac{dQ_g}{dx}$ positiv ist, stets ein Intervall mit abnehmenden Werten dieser Grössen folgt, so muss bei allen Lösungen der Gase immer ein bestimmtes Intervall vorhanden sein, in welchem bei Erhöhung der Temperatur der Gehalt an Gas abnehmen wird.

Ferner kann auf Grund dieser Formel die Behauptung aufgestellt werden, dass eine Zunahme des relativen Gehaltes an Gas nur unter der Bedingung, dass $\frac{dQ_g}{dx} > L_2$ möglich ist, diese Bedingungen erfüllen aber nur eine beschränkte Anzahl Gaslösungen. Als die allgemeinere Richtung der Gleichgewichtsverschiebung kann also diejenige angesehen werden, die durch die Grösse $-L_2$ oder durch die Wirkung des physiko-mechanischen Faktors vorgeschrieben wird.

Die aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzten Dämpfe enthalten bekanntlich einen Überschuss der leichter flüchtigen Komponente

im Vergleiche zur Flüssigkeit, deswegen muss auch in diesem allgemeinen Falle der Gleichgewichtsverschiebung eine Erhöhung der Temperatur einen Ausgleich der Eigenschaften der beiden Phasen zur Folge haben. Nur bei einigen Systemen und auch nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls ist eine entgegengesetzte Wirkung der Temperatur zu beobachten, d. h. die Verschiedenheit in bezug auf die Zusammensetzung zwischen Dampf und Lösung wird grösser. Diese Richtung in der Verschiebung ist nur dann zu verzeichnen, wenn innerhalb des gegebenen Konzentrationsintervalls der Einfluss des physikochemischen Faktors vorherrscht.

V. Über das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit wässeriger Lösungen des Ammoniaks.

Von

M. Wrewsky.

Aus den Untersuchungen der Lösungswärme des Ammoniaks sehen wir, dass sich die molekulare Lösungswärme innerhalb eines grossen Konzentrationsintervalls kaum ändert.

Um die sich aus dieser Tatsache ergebenden Folgerungen feststellen zu können, wollen wir zuerst den Verdampfungsvorgang eines Gemisches zweier Flüssigkeiten, deren eine, eine für bestimmte Konzentrationen des Gemisches konstante Lösungswärme besitzt, näher ins Auge fassen.

Sei Q' die Anzahl Kalorien, die bei der Zugabe von N_1 Grammol der ersten Flüssigkeit zu einem Grammol der zweiten frei werden und Q'' die bei der Zugabe von N Grammol der zweiten Flüssigkeit zu einem Grammol der ersten. Für diese Grössen gilt die Gleichung:

$$Q' = NQ''.$$

Die Wärmetönung, die bei der Bildung eines Grammols des Gemisches aus x Grammol der ersten und $1 - x$ der zweiten Flüssigkeit auftritt, ist gleich $Q = xQ''$.

Wenn

$$\frac{dQ''}{dN} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{dQ'}{dN} = Q'' = K \tag{2}$$

und

$$Q = xK \tag{3}$$

ist, wobei K eine Konstante bedeutet. Die Verdünnungswärme der Lösung der ersten Flüssigkeit ist unabhängig von der Konzentration

der Lösung, die Bildungswärme eines Grammols der Lösung ändert sich dagegen proportional zu x. Bei diesen Bedingungen führt die Kirchhoffsche Gleichung

$$\frac{dQ''}{dN_2} = RT^2 \frac{dp_2}{dt} \cdot \frac{1}{p_2} - L_2$$

zu dem Schluss, dass

$$A_2 = L_2$$

und

$$\frac{dp_2}{dt} \frac{1}{p_2} = \frac{dP_2}{dt} \cdot \frac{1}{P_2}$$

ist, wobei L_2 und P_2 sich auf die reine Flüssigkeit, A_2 und p_2 auf die Lösung beziehen.

Aus der Gleichung

$$\frac{dQ'}{dN_1} = RT^2 \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{p} - L_1 \tag{4}$$

ergibt sich

$$\frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} = \text{const.} \tag{5}$$

Die Änderung in der Zusammensetzung des Dampfes bei Erhöhung der Verdampfungstemperatur wird durch folgende Formel wiedergegeben[1]):

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{L_1 - L_2 + \frac{dQ}{dx}}{RT^2} \cdot$$

Auf Grund der Gleichung (3) finden wir, dass

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{L_1 - L_2 + Q''}{RT^2} = \text{const.} \tag{6}$$

Endlich finden wir für die Wärmetönung, die beim Vermischen reiner Flüssigkeiten auftritt, an Stelle der bekannten Gleichung von Nernst[2]), die die molekulare Bildungswärme mit dem partiellen Dampfdruck verbindet, folgenden neuen Ausdruck:

$$Q = x \left(RT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} - L_1 \right)$$

und entsprechend

$$Q'' = RT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} - L_1. \tag{7}$$

Wenn wir uns dem Einzelfalle, den die Bildung einer Lösung aus Gas und Flüssigkeit darstellt, zuwenden und die Folgerungen, die sich

[1]) Siehe M. Wrewsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 555 (1913).
[2]) Nernst, Theor. Chemie (6), 114 (1909).

aus der Konstanz von Q_g'' ergeben, näher ins Auge fassen, so kommen wir auch für diese Systeme auf Grund gleicher Überlegungen zu den Gleichungen (2) bis (5). Wenden wir uns den Gleichungen (6) und (7) zu, so finden wir, nachdem wir ausser der Gleichung

$$\frac{dQ_g''}{dN_3} = 0$$

noch die Gleichung $L = 0$ eingeführt haben, für die Änderung der Zusammensetzung des Dampfes mit der Temperatur den Ausdruck

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{Q_g'' - L_2}{RT^2} = \text{const.} \tag{6a}$$

Für die Bildungswärme der Lösung des Gases und für seine Lösungswärme gilt

$$Q_g = xRT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1}$$

und entsprechend

$$Q'' = RT \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} \cdot \tag{7a}$$

Wenden wir uns den Tatsachen zu. Die partiellen Dampfspannungen der NH_3-Lösungen sind von Perman[1]) genau untersucht worden. Aus den von ihm angegebenen Resultaten interessieren uns vor allem folgende.

Die Änderungen des partiellen Druckes des Wasserdampfes mit der Konzentration der Lösung bei Temperaturen von 0° bis 60° gehorchen dem Gesetze von Raul. Die von mir nach der Formel von Raul berechneten Werte für p_2 stimmen mit den beobachteten gut überein[2]).

Die Versuche zeigen gleichzeitig, dass bei den untersuchten Temperaturen die Lösungen des Ammoniaks dem Gesetze von Henry-Dalton nicht unterworfen sind. Diese Schlussfolgerung Permans stimmt mit den Versuchen von Sims und Konovaloff überein.

Ferner finden wir, dass mit der Erhöhung der Temperatur der Gehalt der weniger flüchtigen Komponente, d. h. des Wassers, in den Dämpfen ansteigt. Die Richtung, in der sich das Gleichgewicht dieses Systems verschiebt, stimmt mit der für HCl-Lösungen mit weniger als 30% HCl gültigen überein.

Fassen wir die quantitativen Beziehungen, die zwischen den angeführten Eigenschaften der Dämpfe und den thermischen Erschei-

[1]) Journ. Chem. Soc. **83**, 1168 (1903).
[2]) Journ. Chem. Soc. **83**, 1178 (1903).

nungen, die bei der Bildung der Lösungen auftreten, gelten, näher ins Auge.

In der nachstehenden Tabelle 16 sind die Wärmetönungen der Reaktion zwischen Ammoniak und Wasser, die bei Temperaturen von 3·2°, 41° und 61° gemessen wurden und sich auf ein Grammol der Lösung beziehen, zusammengestellt.

Tabelle 16.

Wärmetönung der Einwirkung von x Grammol NH_3 auf $1 - x$ Grammol Wasser.

$t = 3°$			$t = 19·9°$		
x	Q_g gefunden	$Q_b = 8500\,x$	x	Q_g gefunden	$Q_b = 8200\,x$
0·0079	68	67	0·011	90	90
0·016	135	136	0·032	264	262
0·033	282	281	0·063	516	517
0·049	422	417	0·081	665	664
0·065	558	553	0·110	905	902
0·075	636	638	0·130	1060	1066
0·166	1390	1411	0·160	1301	1312
0·206	1717	[1751]	0·166	1340	1361
0·248	2042	[2108]	0·248	1970	[2046]
$t = 41°$			$t = 61°$		
x	Q_g gefunden	$Q_b = 8000\,x$	x	Q_g gefunden	$Q_b = 8200\,x$
0·007	55	56	0·010	75	78
0·023	185	184	0·018	138	140
0·049	397	392	0·027	212	209
0·067	538	536	0·036	283	279
0·085	683	680	0·046	360	357
0·103	826	824	0·056	434	434
0·166	1311	1328	0·131	1017	1015
0·206	1615	[1648]	—	—	—

Vergleichen wir die nach den früher angeführten linearen Gleichungen berechneten Werte für Q_b mit den für Q_g gefundenen, so sehen wir, dass für Lösungen mit einem Gehalt von 0 bis 16 Molprozent NH_3 die beiden Zahlenreihen sich sehr wenig voneinander unterscheiden.

Wenden wir uns jetzt den in den Gleichungen (4) bis (7) formulierten Beziehungen zu, so sehen wir, dass die Anwendbarkeit von (4)

keiner weiteren Beweisführung bedarf. Da auf Grund der von Perman ausgeführten Rechnungen alle untersuchten Lösungen bei allen Temperaturen dem Gesetz von Raul unterworfen sind, so müssen die Temperaturkoeffizienten des Dampfdrucks des Wassers einer Lösung und des Wassers in freiem Zustande gleich sein, folglich kann auch die Abhängigkeit des p_2 von t durch alle diejenigen Formeln ausgedrückt werden, deren wir uns zur Berechnung von P_2 bedient hatten.

Betrachten wir jetzt die durch Gleichung (5) ausgedrückten Beziehungen.

Da, wie wir sehen, bereits kleine Fehler in der Bestimmung von p_1 relativ starken Einfluss auf die Zahlenwerte des uns interessierenden Koeffizienten haben, und da es ferner sehr schwer ist, auf Grund des nach üblichen Methoden erhaltenen Materials auf die Konstanz oder die Nichtkonstanz der Grösse $\frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1}$ zu schliessen, so hielt ich es für zweckmässig, nicht die Temperaturkoeffizienten, sondern die relativen Änderungen von p_1 innerhalb 10° miteinander zu vergleichen.

Sind die Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen von der Zusammensetzung der Lösungen unabhängig, so müssen die Grössen $\frac{p_1'}{p_1}$, wo p_1' der Partialdruck des Ammoniaks bei der höheren und p_1 der bei der niedrigeren Temperatur ist, ebenfalls konstant sein.

Tabelle 17.
Die relative Zunahme des Partialdruckes des NH_3 bei Erhöhung der Temperatur der Lösung um 10°.

Gewichtsprozente NH_3 in der Lösung in Grad	2·5	5·0	7·5	10·0	12·5	15·5	17·5	Mittelwerte
20—30	1·61	1·61	1·61	1·59	1·58	1·56	1·55	1·580
30—40	1·52	1·51	1·56	1·53	1·53	1·53	1·53	1·535
40—50	—	1·51	1·50	1·49	1·47	1·46	—	1·485
50—60	1·45	1·45	1·45	1·43	—	—	—	1·440

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, bleibt die Grösse $\frac{p_1'}{p_1}$ bei der Zunahme des Prozentgehaltes der Lösung an NH_3 für jedes Temperaturintervall nahezu konstant. Die grössten Abweichungen dieser Grösse vom Mittelwert beobachten wir bei niedrigen Temperaturen und bei Lösungen mit hoher Konzentration. Doch sind auch im ungünstigsten Falle die Abweichungen nicht grösser als 0·03.

Um die Gleichung (6a), die die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Dampfes von der molekularen Lösungswärme und der latenten Verdampfungswärme des Wassers ausdrückt, nachzuprüfen, berechnete ich aus der mir bekannten Zusammensetzung des Dampfes der Lösung bei 40° die Zusammensetzung für die Temperatur von 0° und zwar nach der Formel

$$y_{0^\circ} = y_{40^\circ}\,(1 - \beta\,40),$$

wo β der Mittelwert von $\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y}$ zwischen $0^\circ - 40^\circ$ ist.

Bei 0° ist

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{8500 - 10750}{RT^2} = -0{\cdot}01518,$$

bei 40°

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{8000 - 10320}{RT^2} = -0{\cdot}01191,$$

wonach dann $\beta = -0{\cdot}01354$ ist.

Die Werte für L_2 bei 0° und 40° sind nach der Formel

$$L_2 = (596{\cdot}73 - 0{\cdot}601\,t) \cdot 18{\cdot}016$$

berechnet.

Die für y_{0° erhaltenen Werte sind auf Molprozent NH_3 umgerechnet und in der Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18.

Gehalt des Dampfes an NH_3 bei 40° und 0° in Molprozenten.

Gehalt an NH_3 in der Lösung	Gehalt an NH_3 im Dampf		
	40°	0°	
		gefunden	berechnet
4	53·3	64·6	63·7
6	65·5	73·2	74·5
8	72·9	78·9	80·6
10	78·1	83·3	84·6
12	82·2	87·0	87·6
14	85·4	90·3	90·0
16	88·3	92·9	92·1
18	90·5	94·9	93·6

Aus den eben angeführten Zahlen ist zu ersehen, dass die nach der Formel

$$\frac{dy}{dt} \cdot \frac{1}{y} = \frac{Q_y'' - L_2}{RT^2}$$

berechneten Werte mit den beobachteten gut übereinstimmen. Die vorhandenen Abweichungen können einerseits durch etwaige Versuchs-

fehler, andererseits aber auch durch Ungenauigkeiten der Interpolation, die in diesem Falle wegen Mangel an Versuchsmaterial besonders schwer auszuführen war, erklärt werden. Die Versuche von Perman stellen nur fünf Punkte fest, nach denen dann die Isothermen konstruiert werden müssen.

Es bleibt uns nur noch die Nachprüfung der Gleichung

$$Q_g'' = RT^2 \frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} \tag{7a}$$

übrig, welche die Abhängigkeit der molekularen Lösungswärme des Ammoniaks in seinen Lösungen vom Temperaturkoeffizienten seines Partialdruckes wiedergibt.

Auf Grund der von Perman erhaltenen Werte haben wir die Grösse $\frac{\Delta p_1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{p_1}$ für die einzelnen Lösungen ($\Delta t = 4°$) und den Mittelwert dieses Koeffizienten für verschiedene Konzentrationen der Lösungen bei 20°, 42° und 58° berechnet.

Tabelle 19.

Temperatur in Grad	Prozentgehalt an Ammoniak							Mittelwerte
	2·5	5·0	7·5	10·0	12·5	15·0	17·5	
	Temperaturkoeffizienten des Partialdruckes von NH_3							
20	0·0484	0·0522	0·0486	0·0494	0·0467	0·0488	0·0456	0·0485
42	—	0·0426	0·0412	0·0416	0·0393	0·0389	—	0·0407
58	0·0328	0·0359	0·0370	0·0345	—	—	—	0·03505

Aus den Mittelwerten (letzte Spalte) berechnete ich nach Formel (7a) die Wärmetönungen $Q_{g\,\text{ber.}}''$.

Weiter unten sind die berechneten mit den beobachteten Werten und zwar mit Mittelwerten von Q_g'', die einerseits für die verdünntesten Lösungen und anderseits für solche mit einem Gehalt von 12·43% bis 15·81% HN_3 (Tabelle 5, S. 94) erhalten wurden, verglichen. Die für Temperaturen von 19·9°, 41° und 61° geltenden Werte wurden für 20°, 42° und 58° entsprechend abgeändert.

Temperatur in Grad	Q_g'' berechnet	Q_g'' gefunden
20	8282	8216
42	8032	7998
58	7638	7768

Zieht man in Betracht, dass die Rechnungen nur annäherungsweise ausgeführt sind und dass ferner verhältnismässig geringe Fehler in der Bestimmung von p_1 starken Einfluss auf das Resultat haben, so muss ohne weiteres zugegeben werden, dass hier die Theorie und die Beobachtung in sehr guter Übereinstimmung stehen.

Zusammenfassend können wir über die Lösungen des Ammoniaks mit niedriger und mittlerer Konzentration folgendes Allgemeine aussprechen.

Die molekulare Lösungswärme des Ammoniaks in reinem Wasser ist gleich der molekularen Lösungswärme dieses Gases in seinen Lösungen.

Die Verdünnung wässeriger Ammoniaklösungen wird von keinerlei thermischen Effekten begleitet.

Die Änderung des Partialdruckes des Wasserdampfes mit der Konzentration und mit der Temperatur ist den Gesetzen Rauls und Babos unterworfen. Die Verdampfung eines Grammols Wasser aus der Lösung verbraucht die gleiche Wärmemenge wie die Verdampfung eines Grammols reinen Wassers.

Diese Eigenschaften sind bei Lösungen einfachster Art, die der Summenregel folgen, und für die eine Mischung von Benzol und Chlorbenzol als Beispiel dienen mag, für beide Komponenten charakteristisch; beim System Ammoniak—Wasser sind sie es nur für die eine Komponente — das Wasser.

Bezeichnet man die einfachsten Lösungen als ideale, so kann man die von uns untersuchten einseitig-ideale Lösungen nennen, deren charakteristische Eigenschaften in dem eigenartigen Verhalten einer der Komponenten, in diesem Falle des Wassers, bestehen. Ungeachtet dessen, dass es mit dem in Lösung befindlichen Körper in Reaktion tritt, behält es doch alle Eigenschaften des Wassers in einem mechanischen Gemisch.

Solche Lösungen bilden eine Übergangsstufe von rein mechanischen Mischungen zu Lösungen mit einem stark ausgeprägten Chemismus, und deswegen sind sie für die Wissenschaft von besonderem Interesse.

Stellen wir jetzt fest, wie sich diese Systeme zu nichtidealen Lösungen vom einfachsten Typus, d. h. zu Lösungen, die dem Henry-Daltonschen Gesetze folgen, verhalten.

Man wird leicht einsehen, dass solche Lösungen dieselben Eigenschaften wie die einseitig-idealen besitzen werden. — Zu dieser Schlussfolgerung gelangen wir, wenn wir die Formel (7a) mit der bekannten

Kirchhoffschen[1]) Formel vergleichen. Die von Kirchhoff für Lösungen, die dem Henry-Daltonschen Gesetze folgen, entwickelte Gleichung verbindet die Lösungswärme des Gases und den Temperaturkoeffizienten der Zusammensetzung der an Gas gesättigten Lösung. Es ist

$$Q_g'' = \frac{d\lg b}{dt} RT^2,$$

wo b der Löslichkeitskoeffizient des Gases bei der absoluten Temperatur T ist.

Van't Hoff[2]) formulierte die Abhängigkeit der Konzentration von der Lösungswärme des Gases durch die Gleichung

$$Q_g'' = \frac{d\lg K}{dt} RT^2.$$

Hier ist K eine der Konzentration des Gases in gesättigter Lösung proportionale Grösse. Gegenüber der Kirchhoffschen enthält diese Formel grundsätzlich nichts neues.

Vergleicht man die Gleichungen (8) und (7a), so sieht man, dass, wenn

$$p_1 = \text{const. } b$$

und

$$\frac{dp_1}{dt} \cdot \frac{1}{p_1} = \frac{db}{dt} \cdot \frac{1}{b}$$

ist, die Gleichung (7a) mit der Kirchhoffschen identisch wird. Daraus folgt aber, dass die Lösungen, die dem Henry-Daltonschen Gesetze gehorchen, als Spezialfälle der einseitig-idealen Lösungen zu betrachten sind. Die entgegengesetzte Schlussfolgerung ist dagegen unzulässig, da die Lösungen des Ammoniaks dem Henry-Daltonschen Gesetze nicht unterworfen sind, und auf sie, wie schon Kirchhoff betont hatte, die Gleichung (8) nicht anwendbar ist.

Nachdem wir den Prozess der Verdampfung einseitig-idealer Lösungen kennen gelernt haben, wollen wir nun den Versuch machen, die uns interessierende Klasse der Lösungen in bezug auf die Wärmekapazitäten näher zu charakterisieren.

Bezeichnen wir mit q die Bildungswärme von 1 g der Lösung aus x g der ersten, und $1 - x$ g der zweiten Komponente und durch q' bzw. q'' die sich auf 1 g der zweiten bzw. der ersten Komponente beziehenden Wärmetönungen.

---

[1]) Ostwalds Klassiker Nr. 101, S. 20; Nernst, Theor. Chemie (6), S. 654.

[2]) Siehe Nernst, loc. cit.

Nehmen wir ferner an, dass innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls die Grösse q'' bei gegebener Temperatur konstant bleibt, und dass ferner diese Erscheinung bei mehreren Temperaturen zu beobachten ist. Das heisst, dass innerhalb eines gegebenen Konzentrations- und Temperaturintervalles die Grösse der Zunahme der Wärmetönung q'' bei der Erhöhung der Temperatur um 1° von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, und dass für Lösungen von verschiedenem Gehalt

$$\frac{dq''}{dt} = \text{const.}$$

ist.

Wenden wir uns der Grundgleichung zu, die einerseits die Abhängigkeit der Bildungswärme der Gewichtseinheit der Lösung von der Temperatur und andererseits die Wärmekapazitäten der Körper vor und nach der Reaktion verbindet:

$$\frac{dq}{dt} = x C_a + (1 - x) C_b - C_{ab}.$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach x, so erhalten wir

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dq}{dt}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{dq}{dx}\right) = C_a - C_b - \frac{dC_{ab}}{dx}. \tag{9}$$

Da in dem vorliegenden Falle

$$\frac{dq}{dx} = q''$$

ist, so folgt aus (9), dass

$$\frac{dq''}{dt} = C_a - C_b - \frac{dC_{ab}}{dx}$$

ist.

Der Zahlenwert des Differentialquotienten auf der linken Seite der Gleichung ist unabhängig von der Konzentration der Lösung, daraus folgt aber, dass auch $\frac{dC_{ab}}{dx}$ unabhängig von x ist:

$$\frac{dC_{ab}}{dx} = C_a - C_b - \frac{dq''}{dt} = \text{const.} \tag{10}$$

Auf Grund dieser Überlegungen gelangen wir zu der allgemeinen Schlussfolgerung, dass die Wärmekapazität der Lösungen, deren Verdünnungswärme gleich Null ist, eine lineare Funktion des relativen Gehaltes der Lösungen an gelöstem Körper ist.

Dieser Satz ist, falls $q'' =$ const. ist, nicht nur für Lösungen von Gasen, sondern auch für Lösungen fester und flüssiger Körper gültig.

Durch die aus den Untersuchungen der Wärmekapazität und der Lösungswärme des Ammoniaks bei gleichen Temperaturen erhaltenen Resultate wird das eben Gesagte experimentell bestätigt. Die Kurven $C_{ab} = f(x)$ sind im Bereiche schwacher und mittelstarker Lösungen gerade Linien; auch die molekularen Lösungswärmen Q'' und folglich auch $q'' = Q'' : 17{\cdot}034$ (siehe Tabelle 5, S. 97) zeichnen sich bei diesen Konzentrationen durch eine viel grössere Konstanz aus.

Zur Charakteristik einseitig-idealer Lösungen müssen wir noch hinzufügen, dass deren Wärmekapazität eine lineare Funktion der Konzentration ist. In dieser Tatsache tritt uns eine weitere, den idealen Lösungen analoge Eigenschaft entgegen. Zum Unterschiede von den letzteren ist die Wärmekapazität einseitig-idealer Lösungen nicht gleich der aus den Wärmekapazitäten der Komponenten summierten — in dem von uns untersuchten Beispiele nimmt die Grösse dieser Abweichung mit steigender Temperatur zu.

Leningrad, Universitätslaboratorium für physikalische Chemie.

Zur Theorie der binären Elektrolyte.

Von

Wol. Sementschenko.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 24.)

1. Allgemeine Theorie der Dissoziation der Elektrolyte und ihre Folgen.

Betrachten wir eine Lösung eines binären Elektrolyten N_1 undissoziierte Moleküle enthaltend mit n_1 Ionen beider Arten in einem V Volumen des Lösungsmittels verteilt.

Wir nehmen an, dass die Zahl der Ionen im Vergleich zur Zahl der Moleküle des Lösungsmittels so unbedeutend ist, dass wir von einer Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels im gewöhnlichen makroskopischen Sinne sprechen können[1]). Wir nehmen an, dass es um jedes Ion einen Umfang gibt, wo ein anderes Ion schon nicht mehr die Wirkung der anziehenden Kräfte des ersteren vermeiden kann und wieder eine undissoziierte Molekel bildet. Wir nennen dieses Volum das Gebiet der Molisation und bestimmen seine Grösse als eine Funktion der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels. Zu diesem Zweck benützten wir gewöhnliche Formeln der theoretischen Astronomie. Wie bekannt, hängt die Form der Orbite von der Beziehung des Quadrats der anfänglichen Geschwindigkeit zur Grösse $\frac{2h}{r_0}$ ab, wo h die Haussche Zahl, r_0 die Entfernung zwischen den Massen im Moment, wenn die Geschwindigkeit eine Grösse C_0 hat. Da zwischen den Ionen elektro-

[1]) Siehe Ghosh, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921). Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. 1923, Nr. 9 u. 15.

statische Anziehungskräfte wirken, welche dem Gesetze Coulomb folgen, finden wir für geschlossene Orbite, wenn man auch nur von Molisation sprechen kann, dass die Bedingung ausgeführt sein muss:

$$\frac{m C_2^0}{2} < \frac{e_1 e_2}{\varepsilon r_0}, \tag{1}$$

wo e_1 und e_2 die Ladungen positiver und negativer Ionen sind. Daraus folgt:

$$r_0 < \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\frac{m C_0^2}{2}}. \tag{1'}$$

Wir sind imstande, immer ein β zu wählen, so dass:

$$r_0 = \beta \frac{e_1 e_2}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\frac{m C_0^2}{2}} \quad (\beta < 1). \tag{1''}$$

Aus der Gleichung (1'') sieht man, dass r_0 umgekehrt proportional ε ist. Daraus können wir schliessen, dass das Volum des Gebiets der Molisation unabhängig von seiner Form umgekehrt proportional ε^3 ist. Die Grösse dieses Volum durch ω andeutend, erhalten wir:

$$\omega = \frac{K}{\varepsilon^3} \left(\frac{e_1 e_2}{\frac{m C_0^2}{2}} \right)^3 \tag{2}$$

wo K eine Konstante ist.

Jetzt finden wir die Beziehung der Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion frei bleiben kann, zur Wahrscheinlichkeit, dass es ins „Gebiet der Molisation" eines aus n_1 Ionen entgegengesetzter Art kommen kann und dort eine undissoziierte Molekel bilden wird. Es ist klar, dass diese Beziehung, welche gleich $\frac{V}{n_1 \omega}$ ist, wir mit der Beziehung der Zahl der dissoziierten Moleküle zur Zahl der undissoziierten Moleküle vergleichen können. Sodann bekommen wir:

$$\frac{n_1}{N_1} = \frac{n_1}{N - n_1} = \frac{V}{n_1 \omega} = \frac{1}{n_1 \varkappa} \left(\frac{\frac{m C_0^2}{2}}{e_1 e_2} \right)^3 \cdot V \varepsilon^3. \tag{I}$$

N bedeutet hier die gesamte Zahl der aufgelösten Moleküle.

Annehmend, dass $\frac{n_1}{N_1} = \alpha$, dem Dissoziationsgrade

$$\frac{1}{\varkappa_1} \left(\frac{m C_0^2}{2} \cdot e_1 e_2 \right)^3 = \text{const.}$$

gleich ist, erhalten wir:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot N = \text{const.} \cdot V\varepsilon^3. \qquad (I')$$

Bei konstantem ε geht (I') über in eine Gleichung, welche das wohlbekannte Verdünnungsgesetz von Ostwald ausdrückt:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = \text{const.},$$

wo c die Konzentration ist.

Bei konstantem α aus (I') erhalten wir auch das wohlbekannte Gesetz, welches zuerst durch die klassischen experimentellen Untersuchungen von P. Walden aufgestellt war:

$$V\varepsilon^3 = \text{const.} \qquad (4)$$

2. Vergleich mit experimentellen Angaben.

Die Konstante der Gleichung (I') durch ϱ andeutend und die Verdünnung zu den Molen rechnend, können wir die grundsätzliche Gleichung folgendermassen aufschreiben:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \varrho\varepsilon^3. \qquad (I'')$$

Aus dieser Gleichung können wir Beziehungen ausführen, welche von Walden[1]) rein empirisch erhalten und von ihm durch eine ungeheure Zahl experimentellen Materials geprüft worden waren. Wir schreiben

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K_0;$$

K_0 ist dann die Ostwaldsche Dissoziationskonstante.

Wir führen diese Grösse in (I'') ein und erhalten:

$$K_0 = \varrho\varepsilon^3. \qquad (5)$$

Hierher aus (4) das

$$\varepsilon = \frac{\text{const.}}{\sqrt[3]{V}}$$

einführend erhalten wir:

$$K_0 = \frac{\text{const.}'}{\sqrt[3]{V}}\,\varepsilon^2. \qquad (6)$$

Obgleich es klar ist, dass (6) ganz gleichbedeutend mit (5) ist, hat es doch den Vorzug, dass das Volum hier selbst gegeben ist, weshalb auch Walden diese Gleichung (6) benutzt, um K_0 bei verschiedenen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 263 (1920).

Verdünnungen zu berechnen. Mit Walden annehmend, dass die const.' in der Gleichung (6) gleich 0·0086 ist, kann man Resultate erhalten, welche mit experimentellen Angaben gut übereinstimmen. Als Beispiel geben wir eine Tabelle aus Waldens erwähnten Arbeiten hier an:

Tabelle 1.

Lösungsmittel	ε	V	K_0 exp.	K_0 ber.
H_2O	81·7	32	0·17	0·18
CH_3OH	35·4	70	0·048—56	0·050
CH_3OH	35·4	400	0·0133	0·0146
CH_3COCH_3	20·7	240	0·0056	0·0059

3. Erscheinungen anomaler Leitvermögen.

Noch 1891 bemerkte I. A. Kablukov, dass die Kurve $\mu = f(V)$, wo μ das molekulare Leitvermögen ist, für *HCl*-Lösungen in Isoamylalkohol und in Äther sich scharf von normaler unterscheidet. Später

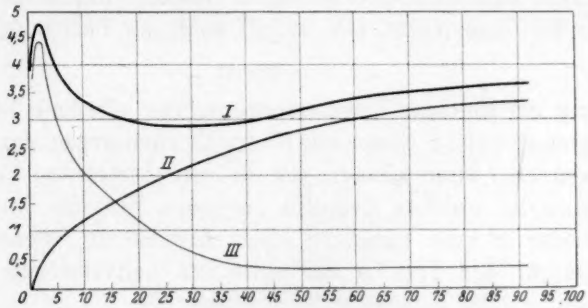


Fig. 1.

fanden auch andere Forscher für eine Reihe Elektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe „anomale" Kurve $\mu = f(V)$ mit einem Minimum und Maximum oder auch zuweilen mit beiden.

Im Jahre 1906 gaben Steele, McIntosh und Archibald[1]) eine Theorie der Erscheinungen anomaler Leitvermögen, die 1913 durch A. N. Sahanow bedeutend entwickelt und erläutert wurde[2]). Der Grundpunkt dieser Theorie ist die Voraussetzung, dass es polymere

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **55**, 129 (1906).

[2]) Sahanow, Forschungen über Leitvermögen nichtwässeriger Lösungen. (Dissertation) Moskau 1913.

Molekül-Solvate in Lösungen gibt, welche elektrolytisch dissoziieren und auch in einfache Moleküle sich spalten können. Wir können also annehmen, dass die Entstehung der Ionen in Lösungen durch folgende drei Hauptgleichgewichte bedingt ist:

$$\left.\begin{aligned} AK &\rightleftarrows A^{\nu_1\ominus} + K^{\nu_2\oplus} \\ [AK]_m &\rightleftarrows mAK \\ [AK]_m &\rightleftarrows A_1^{\nu_3\ominus} + K_1^{\nu_4\oplus} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

AK = einfache, undissoziierte Moleküle,
$[AK]_m$ = polymere, „ „
A und K = einfache Ionen,
A_1 und K_1 = komplexe „
ν = Wertigkeit der entsprechenden Ionen,
m = Grad der Polymerisation.

Vielfache experimentelle Forschungen haben bewiesen, dass der Grad der Polymerisation von zwei Faktoren abhängt: der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Konzentration.

Walden, der dieses Gebiet vielfach erforscht hat, zeigt[1]), dass Polymerisation wahrscheinlich denselben Gesetzen unterliegt, wie auch die elektrische Dissoziation, also behält auch die Beziehung

$$\varepsilon \sqrt[3]{V} = \text{const.}$$

ihre Deutung bei gleichem Polymerisationsgrade. Deshalb können wir auch die grundsätzliche Gleichung (I) für Erscheinungen der Polymerisation anwenden. Dann können wir für den einfachsten Fall des binären Elektrolyts, welcher doppelte polymere Moleküle bilden kann, die sich wieder in zwei komplexe Ionen dissoziieren, etwas weiter in der Entwicklung der Theorie der anomalen Leitvermögen schreiten.

Wir nehmen die Gleichung (I) in Form:

$$\frac{n_1^2}{N_1} = \varrho V \varepsilon^3 \quad (I''')$$

und wenden sie für die Gleichgewichte (7) an, annehmend, dass $m = 2$. Dann erhalten wir:

$$\frac{n_1^2}{N_1} = \varrho_1 V \varepsilon^3; \quad (8a)$$

$$\frac{N_1^2}{N_2} = \varrho_2 V \varepsilon^3 \quad (8b)$$

$$\frac{n_2^2}{N_2} = \varrho_3 V \varepsilon^3. \quad (8c)$$

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 295 (1920).

Die Zahl der einfachen aufgelösten Moleküle durch N benennend, können wir zur Gleichung (8) noch eine Gleichung zugeben, welche die Abhängigkeit der Zahl verschiedener Moleküle und Ione, die sich in Lösung befinden, von N ausdrückt:

$$N = N_1 + n_1 + 2\,(N_2 + n_2). \tag{8d}$$

Annehmend, dass Kohlrauchs Gesetz auch in diesem Falle gilt, schreiben wir:

$$\mu = n_1\,(u_1 + v_1) + n_2\,(u_2 + v_2). \tag{9}$$

Indem wir n_1 und n_2 als Funktionen von N, V, ε, ϱ_1, ϱ_2 und ϱ_3 ausdrücken und sie in (9) einführen, erhalten wir die Abhängigkeit μ von V und ε. Wenn wir annehmen, dass die Dissoziation so schwach ist, dass $N_1 + n_1$ und $N_2 + n_2$ sich wenig von N_1 und N_2 unterscheiden, was bei kleinen V und ε richtig ist, so ist das System (8) leicht lösbar für n_1 und n_2.

Die erhaltenen Werte für n_1 und n_2 in (9) einführend, finden wir:

$$\left.\begin{aligned}\mu = V\varepsilon^3\Bigg\{ & \varkappa_1\varrho_1\left[\sqrt{1+\frac{\varrho_2}{\varrho_1}\left(\sqrt{1+\frac{8N}{\varrho_2 V\varepsilon^3}}-1\right)}-1\right] \\ & +\varkappa_2\varrho_3\left[\sqrt{1+\frac{2N}{\varrho_3 V\varepsilon^3}-\frac{\varrho_2}{2\varrho_3}\left(\sqrt{1+\frac{8N}{\varrho_2 V\varepsilon^3}}-1\right)}-1\right]\Bigg\}.\end{aligned}\right\} \tag{II}$$

Hier ist

$$\varkappa_1 = \frac{u_1 + v_1}{2}; \qquad \varkappa_2 = \frac{u_2 + v_2}{2}.$$

Wenden wir die Gleichung (II) zur Berechnung der Leitvermögen von $AgNO_3$ in Chinolin und Wasser an. Dabei nehmen wir mit Sahanow[1]) an, dass in der Lösung folgende Prozesse stattfinden:

$$\left.\begin{aligned} AgNO_3 &\rightleftarrows Ag^{\cdot} + NO_3' \\ (AgNO_3)_2 &\rightleftarrows 2\,AgNO_3 \\ (AgNO_3)_2 &\rightleftarrows Ag^{\cdot} + Ag\,(NO_3)_2'. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Die Tabelle 2 gibt die Resultate der Vergleichung der experimentellen Angaben aus der Arbeit von Sahanow[2]) mit den berechneten.

Sahanows Angaben wurden von ihm selbst auf Viskosität korrigiert nach der Formel:

$$\mu_{\text{cor.}} = \mu\,\frac{\eta}{\eta_0}.$$

(η und η_0 sind die Viskositäten der Lösung und des reinen Lösungsmittels.)

[1]) Forschungen im Gebiet der Elektrochemie (russisch) S. 75. Odessa 1915.

[2]) Loc. cit. S. 36 und 40.

Tabelle 2.

Chinolin			Wasser		
V	$n_{ber.}$	$n_{exp.}$	V	$n_{ber.}$	$n_{exp.}$
2·40	4·01	4·33	0·1182	78·15	80·88
3·48	3·91	3·89	0·2061	69·02	71·44
4·78	3·54	3·61	0·3587	73·98	72·24
7·17	3·26	3·17	0·7128	82·07	79·11
13·51	2·86	2·90			
35·73	2·85	2·81			
92·65	3·78	3·08			

Als ein allgemeines Resultat unserer Untersuchungen können wir folgende Grundsätze aussprechen:

1. Auf Grund des Gesetzes von Coulomb und der eingeführten Vorstellung vom Gebiete der Molisation erschien es möglich, eine Gleichung aufzustellen, welche den Dissoziationsgrad des Elektrolytes α, die Verdünnung V und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ε verbindet. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz und das Gesetz von Walden ergeben sich aus dieser Gleichung als spezielle Fälle. Zu denselben partiellen Fällen gehören auch die von Walden empirisch gefundenen Beziehungen

$$K_0 = \text{const.} \cdot \varepsilon^3$$

und

$$K_0 = \frac{\text{const.}'}{\sqrt[3]{V}}\, \varepsilon^2,$$

wo K_0 die Konstante des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes ist.

2. Diese Gleichung ermöglicht auch eine weitere quantitative Entwicklung der Hypothese der dissoziierenden Komplexe. Sie erklärt die Bildung des Maximums und des Minimums der Leitvermögen und ihre Versetzung ins Gebiet der konzentrierten Lösungen bei der Vergrösserung von ε.

Ich halte es für eine angenehme Pflicht, zuletzt auch meinen herzlichsten Dank Herrn Prof. B. Iliin zu äussern, dessen Ratschläge ich während dieser Arbeit, welche auf dem von ihm geleiteten Seminar der molekularen Physik an der Universität Moskau entstanden ist, benützen konnte.

Moskau, Winter 1922/Sommer 1923.

Die wahre spezifische Wärme von Salzlösungen.

(Cadmiumjodid, Ammoniumnitrat und Zinksulfat.)

Von

Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 25. 6. 24.)

1. Da wir im Laufe verschiedener Untersuchungen der Kenntnis der wahren spez. Wärmen der Lösungen des Cadmiumjodids, Ammoniumnitrats und Zinksulfats sehr verschiedener Konzentration bedurften, und diese sich in der Literatur nicht vorfanden[1]), haben wir dieselben selbst ermittelt. Nachstehend folgen die erhaltenen Resultate.

2. Wir verwendeten das adiabatische, elektrische Kalorimeter, das bereits früher von Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld beschrieben wurde[2]), und welches uns in den Stand setzt, die genannten Werte mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Promille zu bestimmen. Betreffs Einzelheiten, welche sich auf die Ausführung und Berechnung der Versuche beziehen, verweisen wir auf die genannte Abhandlung.

A. Cadmiumjodid-Lösungen (Temperatur 19° C.).

3. Die verwendeten Lösungen wurden hergestellt durch Verdünnen einer konzentrierteren Lösung. Das benutzte CdJ_2 war erhalten aus reinem Cadmium (sogenanntem „Cadmium Kahlbaum"), das 0·005 % Verunreinigungen enthielt, und reinem, resublimiertem Jod, in der früher beschriebenen Weise[3]). Die Konzentration der so hergestellten

[1]) Die in der Literatur vorhandenen Daten, insofern dieselben sich auf die hier genannten Salze beziehen, sind stets mittlere spez. Wärmen innerhalb ziemlich ausgedehnter Temperaturintervalle. Da diese Intervalle bei unsern Messungen nicht grösser als 5° sind, dürfen wir die hier ermittelten spez. Wärmen tatsächlich als wahre betrachten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920); **100**, 151 (1922).

[3]) Ernst Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).

Lösungen kontrollierten wir durch Bestimmung ihres spez. Volumens bei 30·00° C. und zwar unter Verwendung der früher[1]) ermittelten Gleichung:

$$(v_c)_{30\cdot00^\circ} = 1\cdot00435 - 0\cdot802924\, c + 0\cdot016857\, c^2,$$

welche das spez. Volumen bei dieser Temperatur als Funktion der Konzentration darstellt (Anzahl Gramm Salz pro 100 g Lösung).

4. Tabelle 1 enthält die so erhaltenen Resultate. Sämtliche Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

5. Aus den Werten der 3. und der 7. Kolumne haben wir nach der Methode der kleinsten Quadrate eine quadratische Gleichung berechnet, welche die spez. Wärme als Funktion der Konzentration darstellt:

$$w_c = 0\cdot9992 - 0\cdot009033\, c - 0\cdot00000625\, c^2. \quad (1)$$

Dieselbe ergibt aber Abweichungen, welche grösser sind als die, welche bei den Versuchen auftreten. Die kubische Gleichung

$$w_c = 0\cdot9992 - 0\cdot0085097\, c - 0\cdot0000424\, c^2 + 0\cdot00000056\, c^3 \quad (2)$$

dagegen stellt die Resultate genau dar, wie man aus der 7. und 11. Kolumne unserer Tabelle ersieht.

B. Ammoniumnitrat-Lösungen (Temperatur 32·3° C.).

6. Da die Untersuchungen, in welchen die spez. Wärme dieser Lösungen eine Rolle spielte, bei 32·3° C. ausgeführt werden mussten (es ist dies die Umwandlungstemperatur der Modifikation III in IV), haben wir die spez. Wärmen der betreffenden Lösungen bei dieser Temperatur ermittelt[2]).

7. Das Ausgangsmaterial war dargestellt durch Umkristallisieren aus Wasser eines schon ziemlich reinen Präparats. Nach dem Umkristallisieren liessen sich in 3 g des Salzes Verunreinigungen nicht nachweisen. Dass das Salz vollkommen trocken war, beweisen Doppelbestimmungen der Dichte bei 32·3° C., welche völlig mit unseren früheren Messungen übereinstimmen[3]).

8. Zunächst bestimmten wir die Kurve, welche das spez. Volumen von Ammoniumnitratlösungen als Funktion der Konzentration (bei 32·3° C.) darstellt. Zu diesem Zwecke ermittelten wir das spez. Volumen von Lösungen, die durch Einwägen hergestellt waren. Als Pyknometer verwendeten wir ein solches nach Sprengel-Ostwald-Eykman[3]).

[1]) Ernst Cohen, C. W. G. Hetterschij und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 210 (1920).

[2]) Ernst Cohen und J. Kooy, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924).

[3]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **13**, 24 (1894); **19**, 79 (1900).

Tabelle 1. Wärme von Cadmiumjodidlösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 19° C.

Tabelle 1.

Wahre spez. Wärme von Cadmiumjodidlösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 19° C.

Gewicht der Lösung in g	(v_c) 30·00°	Konzentration g des Salzes in 100 g Lösung	Mittlere Abweichung der Temperatur des Kalorimeters von der Umgebung	Strahlungskorrektion in Grad C.	Spez. Wärme bei 19° C. gef.	Spez. Wärme bei 19° C. gef. Mittel	Spez. Wärme ber. (1)	Spez. Wärme ber.—gef. (1) · 10^4	Spez. Wärme ber. (2)	Spez. Wärme ber.—gef. (2) · 10^4
850·0 (Wasser)	—	—	— 0·025	+ 0·003⁵	36·52 (Wasserwert					
850·0	—	—	— 0·017	+ 0·002⁵	36·40	**36·40** (Wasserwert	(0·9992)	—	—	—
850·0	—	—	— 0·010	+ 0·001⁵	36·31					
1320·0	0·64394	44·30	— 0·004	+ 0·001	0·5879					
1320·0	0·64394	44·30	— 0·005	+ 0·001	0·5875	**0·5877**	0·5868	— 9	0·5877	± 0
1190·0	0·71587	35·41	— 0·009	+ 0·001	0·6697					
1190·0	0·71587	35·41	+ 0·005	— 0·001	0·6696	**0·6697**	0·6715	+ 18	0·6696	— 1
1103·0	0·77411	28·21	+ 0·012	— 0·002	0·7374					
1103·0	0·77411	28·21	— 0·002	0·000	0·7382	**0·7378**	0·7394	+ 16	0·7380	+ 2
986·0	0·86194	17·41	+ 0·063	— 0·008	0·8407					
986·0	0·86194	17·41	— 0·006	+ 0·001	0·8413	**0·8410**	0·8401	— 9	0·8408	— 2
910·0	0·93527	8·43	0·000	0·000	0·9247					
910·0	0·93527	8·43	— 0·004	+ 0·001	0·9253	**0·9250**	0·9225	— 25	0·9248	— 2

Tabelle 2 enthält die Resultate.

Tabelle 2.

Spez. Volumen von Ammoniumnitratlösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 32·30° C.

Gewicht des Salzes in g	Gewicht der Lösung in g	Konzentration g Salz pro 100 g Lösung	v_c gef.	v_c gef. Mittel	v_c ber.	v_c ber.—v_c gef. $\cdot 10^5$
3·8536	38·4570	10·01	0·96628	0·96628	0·96633	+5
3·8536	38·4570	10·01	0·96627			
4·8339	24·1098	20·05	0·92838	0·92839	0·92844	+5
4·8339	24·1098	20·05	0·92839			
7·6877	25·5763	30·08	0·89164	0·89165	0·89158	−7
7·6877	25·5763	30·08	0·89165			
9·7456	24·3950	39·95	0·85628	0·85630	0·85621	−9
9·7456	24·3950	39·95	0·85631			
11·8383	23·7670	49·81	0·82166	0·82167	0·82173	+6
11·8383	23·7670	49·81	0·82167			
14·2543	23·9459	59·52	0·78848	0·78850	0·78855	+5
14·2543	23·9459	59·52	0·78852			
15·7044	22·5557	69·62	0·75494	0·75492	0·75489	−3
15·7044	22·5557	69·62	0·75489			

9. Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich aus diesen Beobachtungen

$$(v_c)_{32\cdot3^\circ} = 1\cdot00507 - 0\cdot00392087\,c + 0\cdot0000051003\,c^2 - 0\cdot000000000566\,c^3.$$

Die Übereinstimmung zwischen den hieraus berechneten und den gefundenen Werten von v_c zeigt sich in den Kolumnen 5, 6 und 7 der Tabelle 2.

10. Die Konzentration der Lösungen, deren spez. Wärmen gemessen wurden, stellten wir fest durch Bestimmung ihres spez. Volumens bei 32·3° C. und Berechnung von c.

11. In Tabelle 3 geben wir die Resultate der kalorischen Messungen.

12. Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man für den Zusammenhang zwischen der spez. Wärme und der Konzentration der Lösungen:

$$(w_c)_{32\cdot3^\circ} = 0\cdot9985 - 0\cdot00765857\,c + 0\cdot000030811\,c^2 - 0\cdot000000006473\,c^3.$$

Aus den Kolumnen 7, 8 und 9 der Tabelle 3 ergibt sich die Übereinstimmung zwischen den Werten, die die Versuche liefern und jenen der Gleichung.

Tabelle 3.

Wahre spez. Wärme von Ammoniumnitratlösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 32·3° C.

Gewicht der Lösung in g	Spez. Volumen bei 32·3° v_c	Konzentration g Salz pro 100 g Lösung	Mittlere Abweichung der Temperatur von der Umgebung in Grad C.	Strahlungskorrektion in Grad C.	Spez. Wärme der Lösung gef.	Spez. Wärme der Lösung gef. Mittel	Spez. Wärme her.	Spez. Wärme gef.—ber. · 10^4
1133·09	0·75548	69·46	— 0·022	+ 0·003	0·5931	**0·5935**	0·5935	0
1131·31	0·75548	69·46	— 0·009	+ 0·001	0·5939			
1076·14	0·78257	61·31	+ 0·018	— 0·003	0·6298	**0·6297**	0·6298	+ 1
1078·33	0·78257	61·31	+ 0·011	— 0·002	0·6295			
1036·96	0·82088	50·03	+ 0·041	— 0·006	0·6844	**0·6847**	0·6844	— 3
1038·00	0·82088	50·03	+ 0·015	— 0·002	0·6850			
996·10	0·85589	40·06	— 0·009	+ 0·001	0·7376	**0·7379**	0·7370	— 9
996·58	0·85589	40·06	+ 0·053	— 0·007	0·7381			
957·57	0·89175	30·03	— 0·025	+ 0·003	0·7932	**0·7931**	0·7945	+ 14
958·13	0·89175	30·03	+ 0·001	+ 0·000	0·7930			
915·99	0·93155	19·22	— 0·010	+ 0·001	0·8622	**0·8620**	0·8622	+ 2
914·89	0·93155	19·22	— 0·015	+ 0·002	0·8618			
868·25	0·96624	10·03	— 0·002	0·000	0·9250	**0·9254**	0·9247	— 7
871·65	0·96624	10·03	— 0·004	0·000	0·9258			

C. Zinksulfat-Lösungen (Temperatur 19° C.).

13. Das Salz war hergestellt durch Umkristallisieren eines schon ziemlich reinen Präparats. Durch Einwägen stellten wir uns eine Lösung her, die 34·21 g $ZnSO_4$ pro 100 g Lösung enthielt und kontrollierten deren Zusammensetzung durch Gewichtsanalyse nach der Methode von Euler[1]). Aus dieser Standardlösung wurden verdünntere hergestellt, deren Konzentration $^3/_4$, $^1/_2$, $^1/_4$ von derjenigen der ursprünglichen betrug, während die Zusammensetzung der Lösungen $^1/_2$ und $^1/_4$ wiederum durch Analyse festgestellt wurde. Auch die spez. Volumina haben wir (bei 30·00° C.) ermittelt. Dieselben sind gleichfalls in der Tabelle 4 vermerkt worden, welche die Bestimmungen der spez. Wärmen enthält.

14. Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man:

$w_c = 0{\cdot}9992 - 1{\cdot}290\,c + 0{\cdot}773\,c^2$ (c = Anzahl g Salz pro 1 g Lösung).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 146 (1900).

Tabelle 4.

Wahre spez. Wärme von Zinksulfatlösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 19° C.

Konzentration g Salz in 100 g Lösung	Temperatursteigung in Grad C.	Spez. Wärme der Lösung gef.	Spez. Wärme derLösung gef. Mittel	Spez. Wärme derLösung ber.	Spez. Wärme ber.—gef. $\cdot 10^4$	Spez. Volumen der Lösung bei 30·00° C.
0	5·148	Wasserwert 43·92				
0	5·036	Wasserwert 44·06	—	—	—	1·00435
0	5·144	Wasserwert 43·98				
34·21	5·139	0·6692	**0·6688**	0·6692	+4	0·68960
34·21	5·166	0·6683				
25·66	5·148	0·7352	**0·7354**	0·7346	−8	0·76222
25·66	5·146	0·7356				
17·14	5·156	0·8112	**0·8113**	0·8113	±0	0·83908
17·14	5·148	0·8115				
8·60	5·143	0·8989	**0·8989**	0·8992	+3	0·91958
8·60	5·136	0·8989				
4·30	5·148	0·9472	**0·9474**	0·9478	+4	0·96124
4·30	5·145	0·9476				
2·15	5·156	0·9725	**0·9724**	0·9731	+7	0·98258
2·15	5·150	0·9723				
0	5·147	Wasserwert 44·08	—	—	—	1·00435

Aus den Kolumnen 5, 6 und 7 der Tabelle 4 ergibt sich, dass diese Gleichung die gefundenen Werte sehr gut darstellt.

Zusammenfassung.

Auf adiabatisch, elektrischem Wege wurden die wahren spez. Wärmen von Lösungen verschiedener Konzentration des Cadmiumjodids (bei 19° C.), des Ammoniumnitrats (bei 32·3° C.), sowie des Zinksulfats (bei 19° C.) ermittelt und zwar mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Promille.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
April 1924.

Ein Kalorimeter zur elektrischen, adiabatischen Bestimmung von Lösungswärmen.

Von

Ernst Cohen, A. L. Th. Moesveld und W. D. Helderman.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 6. 24.)

Einleitung.

1. Vor einigen Jahren wurde von Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld[1]) ein adiabatisches, elektrisches Kalorimeter beschrieben, welches zur Bestimmung der wahren spez. Wärme von Lösungen verwendet wurde. Die dabei erreichte Genauigkeit betrug etwa $^1/_2$ Promille. Später wurde dasselbe auch zur Ermittlung der wahren spez. Wärme fester Stoffe benutzt[2]).

Da die Genauigkeit, mit welcher die Lösungswärme vieler Stoffe bekannt ist, viel zu wünschen lässt, haben wir dieses Kalorimeter für derartige Messungen umgebaut und geben nachstehend die Beschreibung des Apparates in seiner neuen Form, sowie die seiner Verwendung zu dem genannten Zwecke. Dabei werden wir speziell die Punkte, in welchen der Apparat von dem früher beschriebenen abweicht, näher erörtern.

Vorausgeschickt sei, dass das hier verwendete Prinzip bereits früher von Cohen und Moesveld angewandt wurde, bei der Bestimmung der Lösungswärme des Metadinitrobenzols in Äthylacetat, gelegentlich der Prüfung des Braunschen Gesetzes[3]). Damals wurde auch auf die Untersuchungen von Brönsted und diejenigen von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 151 (1922).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell §§ 93 ff.

v. Steinwehr hingewiesen. Der hier zu beschreibende Apparat ist also als eine vervollkommnete Form unseres adiabatischen, elektrischen Kalorimeters zu betrachten.

Deutlichkeitshalber sei das betreffende Prinzip hier nochmals aufgeführt: Gilt es die Bestimmung der negativen Lösungswärme einer Substanz A in einem Lösungsmittel B, so bringt man in ein allseitig geschlossenes Kalorimeter, welches sich in einer Umgebung konstanter Temperatur befindet, das Lösungsmittel sowie (in einem oder mehreren zugeschmolzenen Glaskölbchen) die in Lösung zu bringende Substanz. Hat sich das Temperaturgleichgewicht zwischen dem Kalorimeter nebst Inhalt und der Umgebung eingestellt, so werden von aussen her die Kölbchen zertrümmert. Durch Zuführen der erforderlichen Menge elektrischer Energie sorgt man dafür, dass die Temperatur des Kalorimeters möglichst konstant bleibt. Eventuell auftretende, geringe Abweichungen von der Gleichgewichtstemperatur werden an dem Thermometer, welches sich im Kalorimeter befindet, abgelesen und in Rechnung gezogen. In dieser Weise lässt sich somit die negative Lösungswärme mittels der zugeführten elektrischen Energie kompensieren (korrigiert für die geringe Temperaturänderung von der soeben die Rede war). Durch Messung der elektrischen Energie wird die gesuchte Lösungswärme bekannt.

Ist die zu ermittelnde Lösungswärme positiv, so lässt sich der nämliche Apparat verwenden, indes in ganz anderer Weise. Wir werden darauf in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Der Apparat.

2. Das Kalorimeter X (Fig. 1) ist ein Kupferzylinder (Inhalt etwa 1350 ccm), welcher im Feuer schwer vergoldet wurde. Da indes auf die Dauer die meisten Lösungen das darunterliegende Kupfer dennoch etwas angreifen, bedeckten wir das Gold mit einer Schicht eines Metallackes (Valspar), der sich durchaus bewährte.

3. Das Kalorimeter ruht in einer Aushöhlung einer Hartgummiplatte, welche genau in den Kupferzylinder passt, welcher das Kalorimeter als Luftmantel umgibt. Dieser Mantel trägt einen flachen, breiten Ring, auf dem der Messingdeckel AA aufliegt. Dieser gleitet in dem Kupferzylinder, welcher auf den flachen Ring gelötet ist. Befindet sich der Deckel an Ort und Stelle, so füllt man den Zylinder bis zum Holzdeckel L mit Baumwolle an, so dass AA stark isoliert wird.

4. In Fig. 2 ist dieser Deckel AA für sich abgebildet mit der Rührvorrichtung sowie dem Apparate, der uns instand setzte, die Kölbchen,

in welchen sich das zu lösende Salz befindet, nach dem Erreichen des Temperaturgleichgewichtes nach einander im Kalorimeter zu zertrümmern.

Die vier Tubuli U_1, U_2, U_3, U_4, von welchen drei in der Figur sichtbar sind, werden von den Messingstangen K_1, K_2, K_3, K_4, durchsetzt. Dieselben sind in ihrer Mitte von Hartgummistangen unterbrochen, zwecks Einschränkung der Wärmeleitung. Sie sind in den

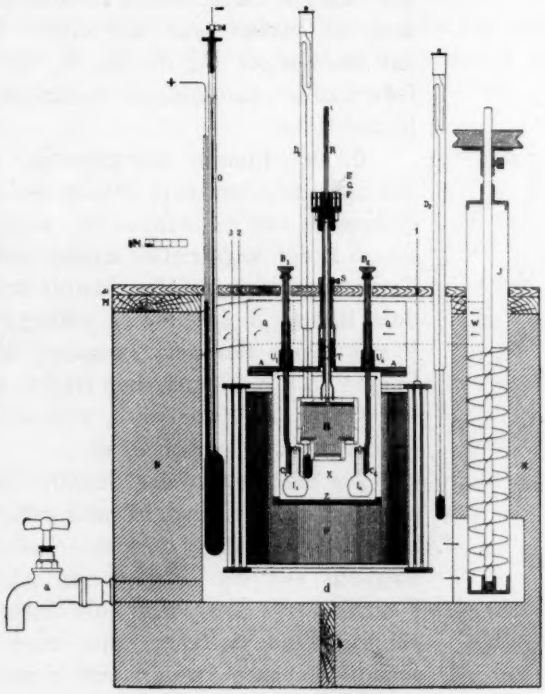


Fig. 1.

Tuben, in welchen sie sich auf- und abbewegen lassen, nicht-drehbar angebracht. Zu diesem Zwecke ist vertikal zu ihrer Achse ein Kupferstift eingeschraubt, welcher in einem Ausschnitt des Tubus gleitet. Diese Vorrichtung hat den Zweck, einer eventuellen Drehung der Halter C_1, C_2, C_3, C_4, in welchen die Hälse der Kölbchen gesteckt werden, vorzubeugen, da dieses leicht zum Zerdrücken der Kölbchen an der Kalorimeterwand führen könnte.

Die Federn V_1, V_2, V_3, V_4 halten die Hälse in den Haltern fest, während die Spiralfedern bei K_1, K_2, K_3, K_4 die Halter C_1, C_2, C_3, C_4

stets in die Höhe gezogen halten. Der Rührer R durchsetzt den Tubus T.

Die Schaufeln des Rührers H, welcher gleichzeitig als Erwärmungskörper dient, sind derart, dass der Rührer sich frei zwischen den Kölbchen drehen kann. Die Beschreibung der Einrichtung des Rührers gaben wir bereits in unserer Abhandlung über die Bestimmung der spez. Wärme fester Stoffe[1]) (speziell daselbst § 5). Sollen die Kölbchen zertrümmert werden, so schlägt man mit einem Hammer auf die Knöpfe B_1, B_2, B_3, B_4. Die Spiralfedern ziehen automatisch die Stangen wieder in die Höhe.

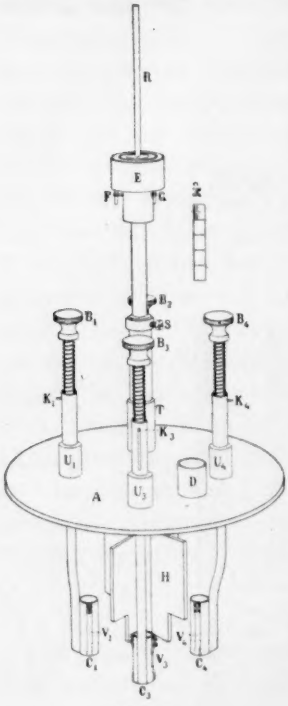


Fig. 2.

5. Das Rühren des Steinöls, welches den Luftmantel umspült, besorgt der Rührer J (Schraube von Archimedes), welcher von einem Motor angetrieben wurde (etwa 1900 Touren pro Minute). Das Steinöl strömt aus dem Raume d durch eine Öffnung in der Wand dieses Raumes (zwischen den zwei Pfeilen in Fig. 1) nach dem Rührer und tritt bei W in den Kanal QQ, von wo aus es wieder nach d zurückströmt.

Die Temperatur des Steinöls lässt sich mittels des elektrischen Regulators[2]) O innerhalb 0·01° konstant erhalten. Derselbe ermöglicht es, den Strom des städtischen Elektrizitätswerkes (220 Volt Gleichstrom) einzuschalten, welcher dann einen vorgeschalteten Lampenwiderstand sowie ein in Asbest eingebettetes Nickeldrahtnetz[3]) (von der Firma Schniewindt in Neuenrade-Westfalen) durchströmt, welches sich in dem Steinöl befindet. Die Punkte 1, 2 bzw. 3 lassen sich in verschiedener Weise mit einander verbinden, so dass man ein Netz, zwei hinter einander bzw. zwei neben einander einschalten kann; es lassen sich also in dieser Weise sehr verschiedene Stromstärken verwenden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 151 (1922).

[2]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 47 ff.

[3]) Näheres in unserer Abhandlung, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 305 (1920), speziell § 4.

Der Luftmantel befindet sich somit während des Versuches in Steinöl, das (mit Schwankungen von 0·01°) auf konstanter Temperatur gehalten wird. Durch die Verwendung des elektrischen Regulators wird der Teil $+ U_1$, W_3, S_3 S_3 — in Fig. 3, der sich auf die Zufuhr elektrischer Energie an das Steinöl bezieht (wie wir ihn in dem früher beschriebenen Apparat benutzten) hinfällig.

Gang der Versuche.

6. Nachdem das Kalorimeter mit dem betreffenden (gewogenen) Lösungsmittel beschickt ist, setzt man dasselbe in den Luftmantel.

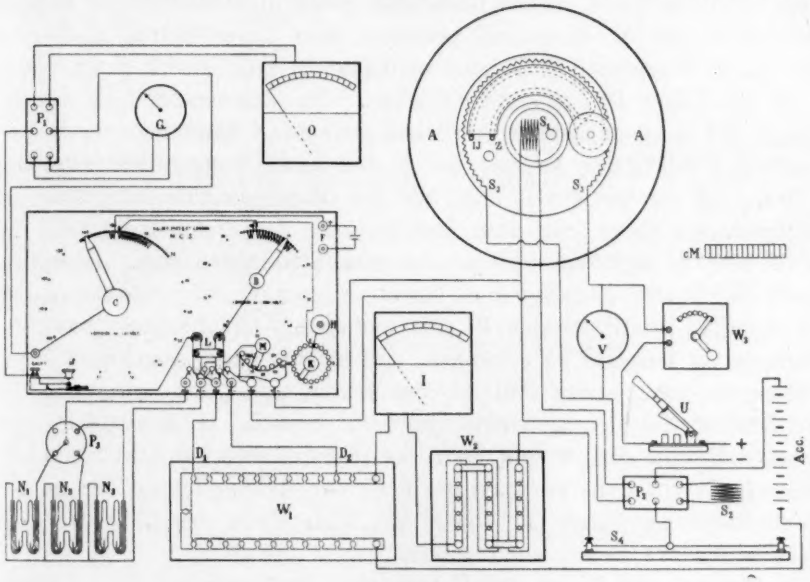


Fig. 3.

Vier oder weniger Glaskölbchen mit dünnem Boden, welche die zu lösende Substanz enthalten, bringt man nach dem Zuschmelzen in die Halter C_1, C_2, C_3, C_4 des Deckels und setzt diesen auf den Ring, wie es die Fig. 1 zeigt. Sodann füllt man den Raum über demselben mit Baumwolle an und bedeckt das Ganze mit dem Holzdeckel L. Nachdem die Rührer R und J in Bewegung gesetzt sind, schaltet man den Strom des Elektrizitätswerkes in die Leitung des Erwärmungsnetzes P ein und bringt das Steinöl auf eine solche Temperatur, dass der Inhalt des Kalorimeters genau die (konstante) Temperatur annimmt, bei der der Versuch ausgeführt werden soll.

Erforderlichen Falles schickt man einen Strom durch den Rührer H, wodurch die Temperatur des Gleichgewichts zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung schneller erreicht wird. Hat sich dasselbe eingestellt (d. h., bleibt das in $^1/_{100}$ Grad geteilte Beckmannsche Thermometer D während $^1/_2$ Stunde konstant), so kann der eigentliche Versuch anfangen.

7. Durch Umlegen der Wippe P_2 (Fig. 3) schickt man nunmehr so lange Strom durch den Rührer im Kalorimeter, dass die Temperatur des letzteren etwa die Hälfte der Anzahl Grade steigt, welches der Temperaturerniedrigung entspricht, die eintreten würde beim Auflösen des Salzes aus dem ersten Kölbchen, wenn nicht elektrische Energie zugeführt würde. (Eventuell bestimmt man diesen Betrag annähernd in einem Vorversuch.) Sodann zertrümmert man (durch einen Schlag auf den Knopf B) das erste Kölbchen. Die Temperatur fällt nun, infolge des in Lösunggehens des Salzes und steigt dann wieder, da fortwährend elektrische Energie durch den Erwärmungsrührer zugeführt wird. Ist sie um soviel oberhalb der Gleichgewichtstemperatur gestiegen, als zuvor, vor dem Zertrümmern des ersten Kölbchens der Fall war, so zertrümmert man das zweite Kölbchen usw. Ist der Inhalt des letzten Kölbchens in Lösung gegangen, so erhöht man den Widerstand im Rheostaten W (Zeit notieren!), um die Gleichgewichtstemperatur langsam zu erreichen, und schaltet einen Augenblick bevor dieses tatsächlich der Fall ist, den Strom aus (Zeit notieren!). Ist schliesslich die Gleichgewichtstemperatur erreicht, so kontrolliert man noch während einiger Zeit, dass das Thermometer konstant bleibt und misst, wie vor dem Versuch, die EMK des Akkumulators, der im Potentiometer geschaltet ist, sowie den Widerstand des Rührers, ganz wie es früher[1]) beschrieben wurde.

Die Art und Weise der Berechnung der Versuche ist in unserer oben zitierten Abhandlung beschrieben worden[2]).

8. Als Illustration sei hier ein Versuch ausführlicher wiedergegeben: Es galt die Bestimmung der Lösungswärme bei 32·3° C. von NH_4NO_3 in einer Lösung, welche bereits 40·30 g dieses Salzes pro 100 g Lösung enthielt, und deren Konzentration dabei auf 42·30 g stieg.

Sämtliche Wägungen sind auf das Vakuum reduziert worden. Im Kalorimeter waren 1240·9 g der Lösung vorhanden. Das Ammoniumnitrat, welches nach dem Umkristallisieren aus Wasser während einiger Wochen über P_2O_5 in vakuo getrocknet war, verteilten wir über vier

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 114 ff.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), §§ 110 ff.

Glaskölbchen mit dünnem Boden. Sodann wurden dieselben zugeschmolzen. Das Gewicht des Salzes betrug 43·8249 g, dasjenige des Glases 12·4 g. (Spez. Wärme des Glases 0·284.) Die Temperaturbeobachtungen nahmen ihren Anfang, nachdem die Kölbchen, der Rührer usw. bereits während einer Stunde in der Lösung gewesen waren, so dass das Ganze sich im Temperaturgleichgewicht befand.

Tabelle 1.

Zeit	Stand des Thermometers im Kalorimeter		Ablesung im Potentiometer
2 Uhr 45 Min.	4·080		—
„ 50 „	4·080		—
„ 55 „	4·080		—
3 „ 0 „	4·080		—
„ 0 „	wurde der Strom durch den Rührer eingeschaltet.		136·73
„ 1 „	4·180		136·74
„ 2 „	4·320	Zertrümmern des ersten Kölbchens	136·74
„ 3 „	3·950		136·74
„ 4 „	4·100		136·73
„ 5 „	4·240	Zertrümmern des zweiten Kölbchens	136·73
„ 6 „	3·915		136·73
„ 7 „	4·035		136·74
„ 8 „	4·170	Zertrümmern des dritten Kölbchens	136·72
„ 9 „	3·820		136·72
„ 10 „	3·970		136·72
„ 11 „	4.110		136·72
„ 12 „	4·250	Zertrümmern des vierten Kölbchens	136·72
„ 13 „	3·905		136·72
„ 14 „	4·050	Widerstand eingeschaltet	56·84
3 „ 14 „	18·8 Sek. wurde der Strom im Rührer ausgeschaltet		
„ 15 „	4·090		—
„ 16 „	4·090		—
„ 17 „	4·090		—
„ 18 „	4.090		—
„ 19 „	4·090		—

Am Anfang des Versuches war die Ablesung im Potentiometer für das Clarkelement 126·75, für das Westonelement Nr. 1: 90·88, für das Westonelement Nr. 2: 90·87. Am Ende des Versuchs betragen diese Werte 126·74, 90·87 und 90·87. Die Normalelemente befanden sich in einem Thermostaten bei 25·0° C. Als EK des Westonelements bei dieser Temperatur nehmen wir den Wert 1·0181 Volt an.

Ferner setzen wir 1 Joule = 0·2389 Grammkalorien. Der Widerstand des Erwärmungsdrahtes im Rührer ergab sich zu 23·993 Ω, die

Strahlungskonstante des Kalorimeters zu 0·0065 Gradminuten, der Wasserwert des Kalorimeters (auf elektrischem Wege bestimmt) zu 121·3.

Aus der Tabelle ersieht man, dass die elektrische Energie in zwei Etappen dem Kalorimeter zugeführt worden ist. Während 840 Sekunden[1]) bei einer EK von $\frac{136{\cdot}73}{90{\cdot}88} \cdot 9{\cdot}9975 \cdot 1{\cdot}0181 = 15{\cdot}313$ Volt, und während 18·8 Sekunden bei einer EK von $\frac{56{\cdot}84}{90{\cdot}88} \cdot 9{\cdot}9975 \cdot 1{\cdot}0181 = 6{\cdot}366$ Volt. Die Gesamtmenge der zugeführten elektrischen Energie beträgt somit

$$\left(\frac{15{\cdot}313^2}{23{\cdot}993} \cdot 840 + \frac{6{\cdot}366^2}{23{\cdot}993} \cdot 18{\cdot}8\right) 0{\cdot}2389 = 1969{\cdot}1 \text{ Grammkalorien.}$$

Wir finden ferner für die Strahlungskorrektion

$$(4{\cdot}085 + 57{\cdot}015 - 15 \cdot 4{\cdot}080)\, 0{\cdot}0065^\circ = 0{\cdot}00065.$$

Die Endtemperatur war 0·010° zu hoch, so dass die Gesamttemperaturkorrektion 0·010° beträgt[2]). Die entsprechende Wärmemenge ist von der elektrisch zugeführten in Abzug zu bringen. Da der Wasserwert der Lösung [deren spez. Wärme[3]) 0·7246 war] 1240·9 · 0·7246 beträgt, der Wasserwert des Kalorimeters 121·3, der des Glases der Kölbchen 3·5, so ist der Gesamtwasserwert 1023·9 und die anzubringende Korrektion $-1023{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}010 = -10{\cdot}2$ Grammkalorien. Die Gesamtmenge zugeführter elektrischer Energie ist nunmehr 1969·6—10·2 = 1958·9 Grammkalorien. Für die Lösungswärme pro Mol NH_4NO_3 (80·1 g) in der benutzten Lösung finden wir also

$$-\frac{80{\cdot}1}{43{\cdot}8249} \cdot 1958{\cdot}9 = -3581 \text{ Grammkalorien.}$$

Ein zweiter Versuch ergab — 3587, ein dritter — 3589 Grammkalorien.

Zieht man in Rechnung, dass in den drei Versuchen die Endkonzentrationen nicht genau die nämlichen waren (die Versuche aus denen sich diese, übrigens sehr geringen Korrektionen berechnen lassen, werden wir in einer demnächst zu publizierenden Abhandlung mitteilen), so liefern die Messungen — 3579, — 3583, — 3589 Grammkalorien.

Diese Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

9. Schliesslich sei hier über die erreichte Genauigkeit folgendes mitgeteilt: wird die Temperatur im Kalorimeter auf 0·001° genau ab-

[1]) Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 114 ff.

[2]) Wir vernachlässigen hier den äusserst geringen Betrag 0·0006 5°.

[3]) Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld. Vorstehende Abhandlung.

gelesen, und bringt man so viel Stoff in Lösung, dass die kompensierte Wärmetönung einem Grade entspricht, so beträgt der Fehler aus diesem Grunde 2 Promille. Steigt die Viskosität der Flüssigkeit im Kalorimeter infolge des Auflösens neuer Substanz bedeutend, so nimmt die Reibung des Rührers in der Flüssigkeit merklich zu und es ist dann dieser Tatsache Rechnung zu tragen.

Die Fehler in der Bestimmung der EK des Erwärmungsstromes sowie diejenigen in der Widerstandsbestimmung des Erwärmungsdrahtes sind auf einige Hundertstel Prozente zu setzen; die in der Messung der Zeit, während welcher der Strom den Rührer durchfliesst, können zu Fehlern Anlass geben, welche von derselben Grössenordnung sind wie die in der Ablesung des Thermometers. Bei einer grösseren Reihe von Versuchen, welche wie der oben beschriebene ausgeführt wurde, und über welche wir später zu berichten gedenken, ergab sich die Reproduzierbarkeit zu etwa 3 Promille.

Zusammenfassung.

Es wurde ein elektrisches, adiabatisches Kalorimeter beschrieben, welches die Bestimmung von Lösungswärmen gestattet mit einer Genauigkeit von etwa 3 Promille.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Mai 1924.

Ein Apparat zur genauen Bestimmung von Löslichkeiten.

Von

Ernst Cohen, Wilhelma A. T. de Meester und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 6. 24.)

Einleitung.

Das Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck, welches wir vor einiger Zeit beschrieben haben[1]), ergab solch befriedigende Resultate, dass wir darin Anlass fanden, einen dem damals benutzten sehr ähnlichen Apparat zu konstruieren, welcher sich zu Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlichem Drucke besonders eignet. Bei diesem Apparate werden eine Anzahl von Schwierigkeiten umgangen, welche bei anderen Methoden auftreten, besonders wenn es sich um die Bestimmung von Löslichkeiten bei höheren Temperaturen handelt. Diese Schwierigkeiten sind u. a. das Umgehen der Verdampfung des Lösungsmittels sowie des unzeitigen Auskristallisierens gelöster Substanz während der Probenahme aus der gesättigten Lösung. Den direkten Anlass zu der hier zu beschreibenden Untersuchung fanden wir in der Notwendigkeit der Neubestimmung einiger Daten, welche sich auf die Löslichkeit des Thallosulfats beziehen, die seiner Zeit von dem Earl of Berkeley ermittelt wurden[2]).

Beschreibung des Verfahrens.

1. Man gibt das Lösungsmittel mit überschüssiger Substanz in eine Pipette *A* (Fig. 1). (Inhalt etwa 10 ccm.) Zu diesem Zweck löst man

[1]) Ernst Cohen, D. H. Peereboom Voller und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 323 (1923).

[2]) Trans. Roy. Soc. London, Series A, **203**, 189 (1904).

die feste Substanz bei einer höheren Temperatur als die, bei welcher die Löslichkeit bestimmt werden soll. Beim Abkühlen auf die Versuchstemperatur kristallisiert dann eine gewisse Menge Bodenkörper aus[1]). Nachdem man die übersättigte Lösung nach *A* gebracht hat, saugt man eine gewisse Menge Quecksilber nach *A* und schliesst, wenn *A* sich ganz gefüllt hat, den Hahn 1. Nunmehr füllt man das Rohr *G* sowie die Pipette *C* (Inhalt etwa 17 ccm) mit Quecksilber; zu diesem Zwecke wird der Teil *GCH*, der sich später mittels der stählernen Spiralfedern S_3 und S_4 sowie der Glashäkchen mit der Pipette *A* verbinden lässt, in einen Quecksilber enthaltenden Zylinder eingetaucht. Man saugt bei J_2, so dass das Quecksilber bis zum Hahne 4 steigt. Sodann schliesst man denselben und verbindet *A* mittelst des unteren Schliffes bei *D* mit dem Teile $GCHJ_2$. Die Spiralfedern S_3 und S_4 drücken die entsprechenden Teile fest aneinander.

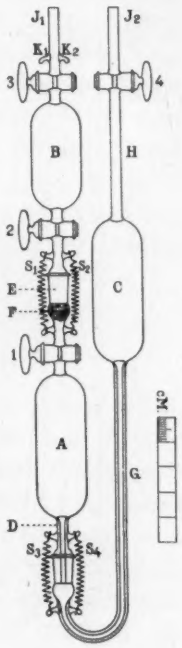


Fig. 1.

Sodann verbindet man die gereinigte, getrocknete Pipette *B* (Inhalt etwa 10 ccm) mittelst des Schliffes *E* mit *A*, nachdem in *F* ein kleiner Baumwollebausch gebracht ist. Die Spiralfedern S_1 und S_2 halten *B* auf *A* gedrückt.

Sämtliche Schliffe und Hähne sind mit einer Spur Ramsay-Fett eingefettet[2]). Man setzt nunmehr den ganzen Apparat in ein Holzgestell, in welchem die Pipetten gestützt und mittelst Kupferstiften festgehalten werden. In dieser Weise liegt das Ganze völlig fest und wird das Zerbrechen vermieden. Das Holzgestell ist auf eine flache Kupferplatte geschraubt; diese lässt sich mittels der Schraube *c* (Fig. 2) auf die horizontale Achse schieben, nachdem der Teil *AABB* (welcher für andere Zwecke verwendet wird) entfernt ist.

3. Der Schüttelapparat, welcher in Fig. 2 abgebildet ist, lässt sich in einen mit dünnem Mineralöl gefüllten Thermostaten eintauchen.

---

[1]) Hat die zu untersuchende Substanz einen negativen Löslichkeitstemperaturkoeffizienten, so stellt man bei einer Temperatur, die unterhalb der Versuchstemperatur liegt, eine übersättigte Lösung dar.

[2]) Dieses wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von 1 Gewichtsteil Vaselin, 2 Gewichtsteilen Kautschuk und $^1/_8$ Gewichtsteil festen Paraffins. Man erwärmt die Masse, bis dieselbe sich bequem ausstreichen lässt.

Versetzt man die Schnurscheibe K in Drehung, so rotiert mittels der Akatenvorrichtung, welche sich in der mit Schmieröl gefüllten Dose L befindet, die Achse D und mit dieser der ganze Löslichkeitsapparat in dem Öl des Thermostaten.

4. Bevor man den Apparat in Gang setzt, lässt man den Inhalt der Pipetten A und C, sowie die Luft in B sich ausdehnen (Hahn 4 und 3 offen); dabei werden die Enden J_1 und J_2 über dem Öl des Thermostaten gehalten. Darauf schliesst man die Hähne 4 und 3 und taucht den Apparat ganz unter das Öl des Thermostaten. Zuvor hat man in J_1 und J_2 kleine Baumwollbausche gebracht. Um dem Eindringen von Öl in diese Röhrchen vorzubeugen, steckt man dieselben durch Korke und schiebt sodann kleine Glaskappen darüber.

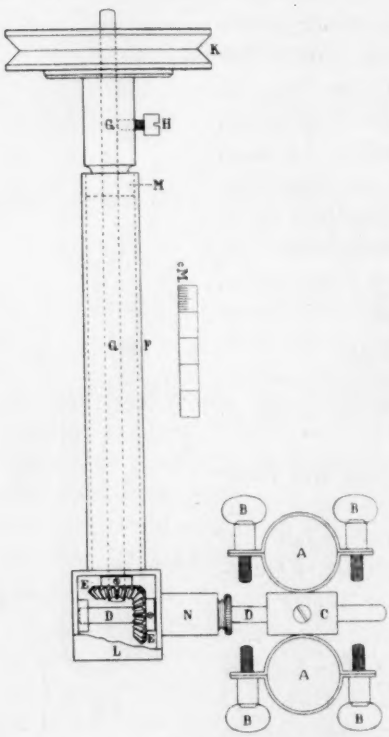


Fig. 2.

5. Der verwendete Thermostat war ein zylindrischer Kupferbehälter. Eine spezielle Rührvorrichtung, welche das Öl mittels dreier Schrauben in Bewegung zu halten gestattete, wurde von demselben Heissluftmotor getrieben als der Löslichkeitsapparat.

6. Die Temperatur regulierten wir mittels eines Xylolregulators (Inhalt etwa 400 ccm); die Temperaturschwankungen des Bades betrugen etwa 0·1° bei den höheren Temperaturen, bei den niederen dagegen nur wenige Hundertstel Grad.

7. Die Schütteldauer betrug etwa 20 Stunden. Nach Ablauf derselben setzt man den Schüttelapparat stop, während das Rühren des Öls im Thermostaten fortgesetzt wird. Dann stellt man den Apparat vertikal, damit der Bodenkörper sich absetzen kann.

Nunmehr zieht man den ganzen Apparat, indem man die Klemme, in welcher der Teil M (Fig. 2) geklemmt ist, soviel in die Höhe, dass der obere Teil von B aus dem Öl des Thermostaten herausragt. Man klemmt nun M wieder ein, entfernt die Glaskappen, welche J_1 und J_2

bedecken, und öffnet nacheinander die Hähne 4, 1 und 2 ganz, 3 ein wenig mittels einer hölzernen Handhabe, in welche der Hahnschlüssel gegriffen wird. Man vermeidet hierdurch, dass man die Hand in das Öl des Thermostaten zu stecken hat.

Das Quecksilber in $GCHJ_2$ drückt die gesättigte Lösung durch die Baumwolle nach B. Auf der Innenwand von B, über der gesättigten Lösung, schlägt sich zwar etwas Wasserdampf nieder, irgendein Verlust tritt dabei aber nicht auf. Hat sich eine genügende Menge gesättigter Lösung in B gesammelt, so schliesst man die Hähne 3, 2 und 1, zieht den ganzen Apparat soweit aus dem Öl des Thermostaten heraus, dass der Teil EF herausragt, entfernt B und den Baumwollebausch, reinigt den Schliff bis an den Hahn 1 und wischt ihn rein. Sodann bringt man einen frischen Baumwollebausch in F. Eine zweite Pipette B_1 mit Schliff, welche in E passt, setzt man nunmehr auf den Apparat, taucht diesen wieder so tief in das Öl, dass B damit bedeckt ist, öffnet den Hahn 1 und zapft in B_1 eine zweite Probe der gesättigten Lösung, ganz in derselben Weise, wie es für B beschrieben wurde.

Die Analyse der gesättigten Lösung.

8. Die Art und Weise, in der man diese ausführt, hängt selbstverständlich von der Art der zu untersuchenden Substanz ab. In dem Falle, dass man (wie beim Thallosulfat und Wasser) durch Verdampfen des Lösungsmittels und Wiegen des Rückstandes die Zusammensetzung der Lösung ermitteln kann, gestaltet sich das Verfahren wie folgt: man wiegt die Pipette B mit der gesättigten Lösung. Dabei wird dieselbe mittels der Glashäkchen $K_1 K_2$ an einem Platindraht in der Wage aufgehängt. Man spült den Inhalt in ein Kölbchen und entfernt das Lösungsmittel durch Überleiten eines erhitzten, trocknen Luftstromes, in der Weise, wie wir es früher beschrieben haben[1]). Die Metallspirale, in der die Luft erwärmt wurde, ersetzten wir durch ein mit Kupfergaze gefülltes Verbrennungsrohr. Dieses wurde mittels eines Teclubrenners erhitzt. In dieser Weise erreicht die Luft eine hohe Temperatur und geht das Verdampfen des Lösungsmittels ziemlich schnell vor sich. Sodann wiegt man das Kölbchen mit dem Rückstande.

Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert. Die verwendete Wage, Gewichte usw. wurden bereits früher beschrieben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1911); speziell S. 276.

Wir haben nun, wie oben bereits mitgeteilt wurde, einige früher von Berkeley ausgeführte Bestimmungen mittels unseres Apparates der Nachprüfung unterzogen und zwar die bei 30·0°, 50·0° und 60·0° C.

9. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse. Der Vergleich der Werte in den Kolumnen 5 und 6 ergibt, dass die von Berkeley und von uns gefundenen Werte tatsächlich übereinstimmen. Zur Berechnung der Werte von Berkeley bei den entsprechenden Temperaturen haben wir seine Ergebnisse bei 29·80° (5·78), 44·95° (7·74), und 60·40° (9·688) verwendet und diese linear interpoliert. Da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr gering ist, darf man dies ohne Bedenken tun.

Löslichkeit des Thallosulfats.

Temperatur in Grad	Schüttelzeit in Stunden	Gewicht der Lösung in g	Gewicht der gelösten Substanz in g	Löslichkeit g in 100 g gesättigter Lösung	Löslichkeit nach Berkeley
30·0	17	7·7720	0·4541	5·84	5·81
30·0	17¼	7.8519	0·4577	5.82	5·81
49·9	18	6.4323	0·5450	8·46	8·39
49·9	18½	7·2490	0·6108	8·41	8·39
60·0	10¾	5·9429	0·5821	9·79	9·83
60·0	10¾	3·8018	0·3731	9·80	9.83

10. Da wir für eine Untersuchung, über welche später berichtet werden soll, die Löslichkeit des Silbernitrats bei 30·00° C. kennen mussten, und genaue Bestimmungen dieses Wertes in der Literatur nicht vorliegen, haben wir das hier beschriebene Verfahren auch zu diesem Zwecke verwendet. Das Salz stellten wir uns her durch Auflösen von reinstem Münzsilber in reinster Salpetersäure, wobei stets dafür gesorgt wurde, dass überschüssiges Metall vorhanden war.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen hielten wir die Temperatur innerhalb 0·003° konstant, da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit nicht unbeträchtlich ist. Das verwendete Beckmannsche Thermometer, welches auch bei den Bestimmungen am Thallosulfat benutzt worden war, hatten wir zuvor mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg-Berlin kontrollierten Instrumente verglichen.

Die Analyse der gesättigten Lösungen erfolgte mittels Titrieren nach dem Stas-Mulderschen Verfahren, wie es von der hiesigen Reichsmünze verwendet wird. Herrn Chef-Chemiker der Reichsmünze

Dr. W. J. van Heteren hierselbst, der die Liebenswürdigkeit hatte, die betreffenden Analysen für uns auszuführen, bringen wir dafür auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Die Wägungen wurden auf Vakuum reduziert. Nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Löslichkeit des Silbernitrats.
Temperatur 30·00° C.

Versuchs-nummer	Schüttelzeit in Stunden	Gewicht der gesättigten Lösung in g	Gewicht des hierin vorhandenen Ag in g	Löslichkeit g $AgNO_3$ pro 100 g gesätt. Lösung
I	3	7·6850	3·60095	73·79
II	3	9·5298	4·46935	73·86
III	28	8·8825	4·16405	73·83
IV	44	8·4401	3·95525	73·80
V	16	8·6939	4·07465	73·81
VI	21	9·4553	4·4331	73·83

Als Mittel ergibt sich hieraus für die Löslichkeit bei 30·00° C. der Wert **73·82**. Der von F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat[1]) gefundene Wert **73**, welcher übrigens ohne nähere Angaben mitgeteilt wurde, scheint darauf hinzudeuten, dass die Sättigung in ihren Versuchen nicht erreicht worden ist. Leider ist dieser Wert auch in die neueste Ausgabe der Landolt-Börnsteinschen Physikalisch-Chemischen Tabellen[2]) übergegangen.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren zur genauen Bestimmung von Löslichkeiten beschrieben, welches speziell für höhere Temperaturen Anwendung finden dürfte. Dieses wurde angewendet auf die Bestimmung der Löslichkeit des Thallosulfats und des Silbernitrats.

[1]) Archives Néerl. (2) **15**, 415 (1910).
[2]) Berlin 1923.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
April 1923.

Bücherschau.

Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Mit besonderer Berücksichtigung der veränderlichen Werte von a und b, des kritischen Zustandes und der Theorie der Dampfspannungskurven. Von Dr. J. J. van Laar. 368 Seiten. Mit 10 Figuren. Leopold Voss, Leipzig 1924. Preis 14.40 M.

Dass die berühmte Formel von van der Waals keine strenge Gültigkeit hat, steht bekanntlich seit langer Zeit fest. van der Waals selbst hat dies anerkannt und die ursprünglich konstanten Koeffizienten a und b durch Funktionen ersetzt. Zu den vielen Anderen, die in diesem Sinne am Ausbau der van der Waalsschen Lehre teilgenommen haben, gehört der Verfasser des vorliegenden Buches, einer ausgesprochenen Tendenzschrift, welche beweisen soll, dass die Gleichung von van der Waals, falls man nur die richtigen Erweiterungsformeln für a und b einsetzt, den Tatsachen immer gerecht werde. Wer auch nur einen Teil der vielen älteren Publikationen des Verfassers kennt, wird nichts anderes erwarten; er wird hier dieselbe Art der Beweisführung wieder finden und leider auch oft denselben nicht immer sachlichen Ton bei der Bekämpfung von wissenschaftlichen Gegnern. Dies gilt besonders von der Polemik gegen die Theorie von Dolezalek.

Diese Theorie ist gewiss verbesserungsbedürftig und wird nur dann den Tatsachen ganz gerecht werden können, wenn sie sich von der Annahme des „normalen" Molargewichtes bei kondensierten Stoffen freimacht. Was aber im vorliegenden Buche an sachlichen Gegenargumenten angeführt wird, kann wohl nur demjenigen zwingend erscheinen, welcher sich a priori auf eine andere Vorstellungsweise festgelegt hat und diese für die allein mögliche hält.

Ungefähr ebensowenig objektiv behandelt der Verfasser das Nernstsche Wärmetheorem. Er erklärt zwar an einer Stelle, dass er es nicht geradezu ablehne, jedoch sucht er darzutun, dass es, ausser für ausserordentlich tiefe Temperaturen, praktisch keine grosse Wichtigkeit habe und besonders in der Theorie der Dampfdruckformeln nicht nötig sei. Man kann zweifellos ohne den Nernstschen Satz — wie es vor dessen Aufstellung ja auch geschehen ist — Dampfdruckbeziehungen formulieren, und auf ihn ist ja die Kirchhoff-Rankine-Duprésche Formel gewiss nicht begründet, aber der grosse Wert des Theorems liegt doch offenkundig darin, dass es unbekannten Koeffizienten eine bestimmte Bedeutung gibt. Wenn weiterhin der Verfasser darlegt, dass die experimentelle Verifikation der mit dem Wärmetheorem kombinierten Dampfdruckformel zu wünschen übrig lasse, so ist das allerdings richtig und schon längst an anderer Stelle betont worden; es beweist aber nichts gegen dieses Theorem. Denn wenn eine Tatsachenreihe mit drei Koeffizienten darstellbar ist, aus theoretischen Gründen aber vier, fünf oder mehr einzusetzen sind, so kann man, wie der Verfasser sogar selbst betont, diese natürlich nicht genau berechnen. Die grosse Zahl notwendiger Koeffizienten

in der „thermodynamischen" Dampfdruckformel ist aber keine Folge des Nernstschen Satzes; dieser wirkt vielmehr auf Einschränkung der Unbekannten hin.

Gibt man aber dem Verfasser zu, dass der direkte experimentelle Beweis des Nernstschen Theorems an der Dampfdruckformel bisher nicht erbracht sei, so darf man doch nicht vergessen, dass es auch noch nie in Widerspruch zu den Tatsachen gekommen ist; und vor allem ist es ein Satz von so stark einleuchtender Wahrscheinlichkeit, dass es sich wohl rechtfertigen liesse, wenn man es ohne Beweis aprioristisch als richtig annähme. Gerade von dem Verfasser dieses Buches, der ausdrücklich betont, dass „in vielen Fällen nur die Theorie die endgültige Entscheidung bringen kann, und niemals das Experiment, weil die nämlichen Versuchsergebnisse oft mit gleicher Genauigkeit durch ganz verschiedene Formeln dargestellt werden können", würde man eine solche Auffassung des Nernstschen Theorems recht wohl erwarten dürfen.

Einzelheiten müssen hinter diesen prinzipiellen Einwänden zurücktreten und sollen hier nicht diskutiert werden. So bleiben noch die Vorzüge des Buches zu betonen: konsequente sorgfältige Durchführung einer bestimmten speziellen Vorstellungsweise und eingehende Verwertung des Tatsachenmaterials. *C. D.*

Spektroskopie der Röntgenstrahlen von Manne Siegbahn. VI + 257 Seiten mit 119 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1924. Preis 15 M., geb. 16 M.

Der erfolgreichste Forscher auf dem Gebiete der reinen Röntgenspektroskopie, Manne Siegbahn in Upsala, hat in dem vorliegenden Buch eine umfassende Monographie dieses Teiles der Röntgenphysik gegeben. Sein Plan war, die Entwicklung und den heutigen Stand dieses Forschungsgebietes darzustellen: den heutigen Stand bezüglich der reinen Technik — Röhren, Spektrometer, Vakuumspektrographen —, bezüglich der Sammlung und Sichtung des gewonnenen Zahlenmaterials — Wellenlängen der Emissionslinien der Röntgenspektren der Elemente und der Absorptionsverhältnisse —, bezüglich der Systematisierung der Spektrallinien analog zu den Seriengesetzen der optischen Spektren, schliesslich bezüglich der Bedeutung dieser Messungen für die Erforschung und Erkenntnis bestimmter energetischer Verhältnisse innerhalb des Atoms. Verfasser schweisst die Einzelergebnisse der vielen an diesen Fragen mitarbeitenden Forscher zu einem einheitlichen Ganzen zusammen. Und er stellt da, wo er die meiste Erfahrung hat, nämlich in der Technik der Röntgenspektroskopie, seine eigenen Arbeiten bevorzugt dar und so eingehend, dass — dafür werden ihm viele Dank wissen — manches Probieren dem, der sich dieser Methode bedienen will, erspart bleibt. Dieses Kapitel III (S. 27—86, Technik der Röntgenspektroskopie) folgt auf die einleitenden Kapitel: I. Zusammenfassung unserer Kenntnisse bis zur Entdeckung von Laue, und II. Interferenz der Röntgenstrahlen, wo die prinzipiellen Grundlagen besprochen werden. Kapitel IV. Emissionsspektra, enthält in übersichtlichen Tabellen das gesamte Beobachtungsmaterial, die Gesetze der Erregung, die Beziehungen zum periodischen System. Kapitel V. Absorptionsspektra, bringt vor allem die noch im Anfang der Untersuchung befindlichen, chemisch ausserordentlich bedeutungsvollen Fragen der Abhängigkeit der Absorption von der chemischen Bindung. VI. enthält die Systematik und die Theorie der Röntgenspektren, die Anwendungen der Bohrschen Theorie, der Sommerfeldschen Theorie, der Auswahlgesetze (Coster, Wentzel). VII. Das kontinuierliche Röntgenspektrum, bringt nur kurz einige wesentliche Eigenschaften dieser Emission und ihre Bedeutung — in Verbindung mit der spektroskopischen Methode — für die Bestimmung der Planckschen Quantenkonstanten. VIII. gibt gleichfalls nur einen Überblick über die Fragen des Röntgenphotoeffekts, der β-Strahlspektren sowie die Methode, die langwellige

Röntgenemission durch indirekte (Anregungs)messungen festzustellen, schliesslich über den Anschluss der Millikanschen Messungen im äussersten Ultraviolett der optischen Spektren an das Röntgenspektrum. Einige allgemein brauchbare Tabellen (Anregungsenergie, Absorptionskonstanten, λ, φ-Tabellen für die wichtigsten Kristalle) bilden den Schluss.

Es erscheint dem Referenten als eine Pflicht, die schlechthin vorzügliche Ausstattung des Buches durch den Springerschen Verlag besonders hervorzuheben: Papier, Druck, Figuren, besonders die Reproduktionen der vielen sämtlich im Text gesetzten Photographien machen die Lektüre dieses Buches auch zu einem ästhetischen Genuss.

Walther Gerlach, Frankfurt a. M.

Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange. Dargestellt von Friedrich Dannemann. Zweite Auflage. IV. Band: Das Emporblühen der modernen Naturwissenschaften seit der Entdeckung des Energieprinzips. XII + 630 Seiten. Mit 74 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Helmholtz. Engelmann, Leipzig 1923. 8°. Geh. 12.50 M., geb. 14.50 M.

Der vorliegende vierte Band des seit einem Jahrzehnt rühmlich bekannten Dannemannschen Werkes stellt den Abschluss der in den letzten Jahren erschienenen zweiten Auflage dar. Die Drucklegung dieses Werkes überhaupt stellt den materiellen Niederschlag der Idee dar, für die Dannemann seit geraumer Zeit seine Person eingesetzt hat, nämlich die Pflege der Geschichte der Naturwissenschaften nicht in Einzeldarstellungen, sondern im Rahmen der Gesamtentwicklung. Eine solche Geschichtschreibung der Naturwissenschaften hat wohl Du Bois Reymond gemeint, wenn er sagt, sie sei die eigentliche Geschichte der Menschheit.

Mit Recht beklagt sich Dannemann darüber, dass, während an keiner Universität Vorlesungen über die Geschichte der verschiedenen Künste, Literaturen, Philosophien fehlen, eine erschreckende Armut an entsprechenden naturwissenschaftlich-historischen Vorlesungen herrscht. Um so begrüssenswerter und wichtiger ist es für alle naturwissenschaftlich Interessierten Gebildeten, in Dannemanns Buch einen vorzüglichen Wegweiser durch die Entwicklungsgeschichte der Naturwissenschaften zur Verfügung zu haben. Aber mehr als das, Dannemanns Buch ist nicht nur gut, es ist auch schön. Es gehört eine künstlerische Hand dazu, die Materie in eine genussreiche Form zu bringen, ein Erfordernis, das noch schwieriger zu erfüllen ist, als die der sachlichen Korrektheit. Zu deren Erreichung kann und muss sich der Gestalter schliesslich von Spezialisten unterstützen lassen, wie es Dannemann jetzt auch getan hat, sicher vielfach zum Nutzen des Buches. Aber erst das Fertigschaffen aus einem Guss, das Knüpfen der Fäden von einer Epoche zur anderen und von einer Disziplin zu den benachbarten, kurz nicht das Neben- und Nacheinander, sondern das Ineinander richtig zu erfassen und darzustellen, ist Dannemanns wirkliche Leistung. Dass im Einzelnen stets noch manches zu bessern sein wird, ist selbstverständlich. Man kann sich nur wundern, dass — bei der Vielheit der Tatsachen — dies nur an wenig Stellen in Erscheinung tritt. Besonders wertvoll erscheinen dem Referenten die sehr glücklich ausgewählten Quellennachweise in den Fussnoten des Textes, die überall gleich erwachendes Interesse zu befriedigen gestatten (S. 505 und 510 stimmen Fussnotenangaben nicht!), und die umfassende nach Materien getrennte Literaturzusammenstellung am Schluss des Bandes.

Der vierte Band bringt im Wesentlichen die neuere Geschichte seit der Entwicklung des Energieprinzips, wozu jedoch auch eine gewisse Zeit vor seiner ausdrücklichen

Formulierung zu rechnen ist, eine Zeit, in der durch das Auffinden zahlreicher Tatsachen und Beziehungen seine Auffindung allmählich vorbereitet wurde. Als einen kleinen Schönheitsfehler möchten wir bezeichnen, dass in einem „Anhang" die Entwicklung seit der ersten Auflage behandelt wird, nachdem der vorhergehende eigentliche Schlussteil bereits „Aufgaben und Ziele" behandelt. Umgekehrt ist sehr erfreulich, besonders für Leser, die nicht Besitzer der ersten Bände sind, dass zu Beginn ein ausführlicher Rückblick bis ins Altertum gegeben und man über die Ergebnisse der neueren Zeit schrittweise in die neueste Zeit hinübergeleitet wird. Die Ausstattung des Buches entspricht in ihrer Güte dem Inhalt. *L. Schiller.*

Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. Rassow. Band III: P. Krais, Textilindustrie. Th. Steinkopff, Dresden 1924. Preis geh. 4.50 M.

Unter den „Technischen Fortschrittsberichten" nimmt wohl das vorliegende Heft eine Sonderstellung ein, insofern es über ein ausserordentlich grosses Gebiet zu referieren hat. Es gibt sowohl Patentbesprechungen wie Referate der erschienenen Fachliteratur über die chemische und physikalische Natur der Fasern, sowie über die gesamte Textilveredlung, wie Mercerisation, Appretur, Färberei usw. Der Verfasser hat die Gebiete sehr übersichtlich dargestellt. Für den Leser dieser Zeitschrift dürften besonders die Kapitel Färberei und Farbenlehre von Interesse sein. Bei der letzteren wäre vielleicht eine etwas kritischere Stellung den Arbeiten M. Beckes gegenüber erwünscht. *R. Auerbach.*

Taschenbuch für Gerbereichemiker von R. Procter. Dritte Auflage. Übersetzt von G. Grasser. Th. Steinkopff, Dresden 1924. Preis geh. 4 M.

Das Buch bietet hauptsächlich analytische Methodik für fast alle Fälle, denen der praktische Gerber begegnen kann. Es wird die Untersuchung der in Frage kommenden Chemikalien, sowie der fertigen Leder ausführlich angegeben, ohne dass wesentliche Anforderungen in chemischen Kenntnissen an den Benutzer des Buches gestellt werden. Das Kapitel über Bakteriologie dagegen ist ohne genügende Vorkenntnisse schwer zu verwerten. *R. Auerbach.*

Bibliographie de la Relativité par Maurice Lecat. 290 + 42 Seiten. Maurice Lamertin, Brüssel 1924.

Der Verfasser hat schon vor einiger Zeit eine ausführliche Sammlung der Literatur eines physikalisch-chemischen Spezialgebietes veröffentlicht. Mit gleichem Fleiss und gleicher Hingabe hat er in diesem Werke die Literatur über die Relativitätslehre zusammengestellt, welche mehrere tausend Nummern umfasst. Auch rein mathematische Publikationen werden berücksichtigt, sowie solche, welche vor 1905 liegen, sofern irgend ein Zusammenhang mit Einsteins Theorie besteht, ferner sind gelegentlich biographische Notizen beigefügt. Den Fachleuten wird das Buch gewiss willkommen sein. *C. D.*

Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler. Von Dr. Walter Dietrich. Zweite verbesserte Auflage. Julius Springer, Berlin 1923.

Die erste Auflage dieses kleinen Buches ist hier [**98**, 159 (1921)] angezeigt worden. Da die zweite nicht wesentlich verändert ist, kann auf die frühere Besprechung verwiesen werden. *C. D.*

Das Leitvermögen der Lösungen von P. Walden. II. Teil. 346 Seiten mit 11 Figuren. III. Teil. 397 Seiten mit 28 Figuren. (Handbuch der allgemeinen Chemie, herausgegeben von Wilhelm Ostwald und Carl Drucker, Band IV, Teil 2 und 3). Preis 47.50 M., geb. 50 M.

Mit erfreulicher Schnelligkeit sind dem vor kurzem angezeigten ersten Teile dieses grossen Werkes die beiden übrigen gefolgt. Der zweite Teil bringt in zahlreichen, durchweg von erläuterndem und kritischem Text begleiteten Tabellen die Zahlenwerte des elektrischen Leitvermögens in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen. Bei jenen sind ausser den von Kohlrausch-Holborn her bekannten Tafeln noch sehr viele Einzeluntersuchungen, auch aus jüngster Zeit berücksichtigt und — erforderlichenfalls nach Umrechnung — in möglichst einheitlicher Form wiedergegeben. Die nichtwässerigen Lösungen nehmen die Hälfte dieses Teiles ein; sie sind nach den verschiedenen Lösungsmitteln (13 Gruppen organischer, 5 Gruppen anorganischer Ionisierungsmittel) übersichtlich geordnet und zeigen, welch ungeheures, freilich für ein volles Verständnis der verwickelten Verhältnisse noch längst nicht ausreichendes Tatsachenmaterial auch auf diesem Gebiete schon gesammelt ist. Sind doch bereits etwa 100 organische, 34 anorganische Solventien Gegenstand elektrochemischer Untersuchung gewesen, ungerechnet die Gemische mehrerer Lösungsmittel! Von grossem Interesse sind die „Rückblicke", mit denen der Verfasser mehrere dieser Abschnitte abschliesst; aus ihnen geht die Einseitigkeit aller Betrachtungen und Theorien, die nur von den einzig dastehenden wässerigen Lösungen ausgehen, einleuchtend hervor.

Der dritte Teil enthält „Folgerungen, Gesetzmässigkeiten, Anomalien, Anwendungen". Hier findet man besonders reiche Belehrung, weil viele wichtige Probleme wohl zum ersten Male historisch-kritisch zusammengestellt und handbuchmässig behandelt sind. Die ersten Abschnitte befassen sich mit den verschiedenen Verfahren zur Ermittlung der Grenzwerte λ_∞ und mit dem Dissoziationsgrad der Elektrolyte; für die nichtwässerigen Lösungen spielen auch hier wieder die eigenen Forschungen des Verfassers eine grundlegende Rolle. Ein besonderes Kapitel ist der neuen Theorie von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte gewidmet. Für die weitere Forschung wichtig ist die Darstellung der zahlreichen anomalen Leitfähigkeitskurven der wässerigen und namentlich der nichtwässerigen Lösungen mit ihren Maximum- und Minimumpunkten. Unter den Anwendungen, die das elektrische Leitvermögen von Lösungen gefunden hat, werden die Konstitutionsbestimmungen der Metallammin- und sonstigen Komplexverbindungen, die Unterscheidung von Pseudosäuren, Pseudobasen, Pseudosalzen, die Ermittlung von Hydrolysegraden, die Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Salze, die Prüfung der Reinheit von Lösungsmitteln, die Leitfähigkeits-Titrationsmethode, die Verwertung für die Untersuchung von Wässern, von physiologischen Flüssigkeiten, von Lebensmitteln und anderes besprochen.

Dieses Werk musste geschrieben werden; es konnte nur von wenigen geschrieben werden. Wir können Walden nur von Herzen dankbar sein, dass er, dem so viele produktive, experimentelle wie theoretische Leistungen auf diesem Gebiete zu verdanken sind, nun die ungeheure Mühe der Sammlung, Sichtung und meisterhaften Darstellung des Ganzen nicht gescheut hat. *Fr. Auerbach.*